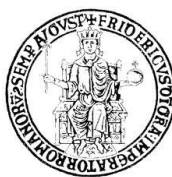


UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



Facoltà d'Ingegneria

***Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della
Produzione Industriale***

**Tesi di dottorato in Ingegneria dei Materiali e delle
Strutture
XXV° Ciclo**

**Nanostrutture e Nanocompositi Metallo-Polimero :
Sintesi e Proprietà Funzionali.**

Coordinatore Dottorato
Ch.mo Prof. G. Mensitieri

Tutor
Dott. G. Carotenuto
Dott. A. Longo

Dottorando
Ing. Mariano Palomba

Ai Miei Genitori.

Indice

Abstract	9
Pubblicazioni	10
<u>Capitolo 1 – Introduzione</u>	
1.1 Panoramica	13
1.2 Nanoparticelle	14
1.2.1 Proprietà	15
1.2.2 Catalisi	18
1.2.3 Ottica e Fotonica	21
1.2.4 Quantum Dots	22
1.2.5 Plasmoni	24
1.2.6 Limitazione ottica non lineare	29
1.2.7 Applicazioni mediche di nanoparticelle	31
1.2.8 Uso medico di nanoparticelle magnetiche	32
1.2.9 Uso medico di nanoparticelle plasmoniche	32
1.2.10 Uso antimicrobico delle nanoparticelle di argento	33
1.3 Strategie generali di sintesi	36
1.3.1 Top down	37
1.3.2 Bottom up	37
1.3.3 Sintesi di soluzione	38
1.3.4 Deposizione chimica da vapore e deposizione fisica da vapore	39
1.3.5 Stabilizzazione	41
1.3.6 Stabilizzazione elettrostatica	41
1.3.7 Stabilizzazione sterica	42

1.4 Polimeri	44
1.4.1 Definizione	44
1.4.2 Cristallinità nei polimeri	44
1.4.3 La transizione vetrosa ed il punto di fusione	46
1.4.4 Storia ed Importanza	47
1.5 Nanocompositi metallo-polimero	49
1.5.1 Sintesi ex situ	50
1.5.2 Sintesi in situ	51
1.5.2.1 Decomposizione termica di precursori metallici aggiunti al polimero	51
1.5.2.2 Impianto ionico	52
1.5.2.3 Deposizione chimica da vapore (CVD) e deposizione fisica da vapore(PVD)	52

CAPITOLO 2 - Classi di Precursori per la Sintesi delle Nanostrutture e dei Nanocompositi Metallo-Polimero

2.1 Introduzione	54
2.2 Sali clorurati di Au	57
2.3 Acetilacetoni	58
2.4 Mercaptidi	68
2.4.1 Tioli e alcoli	68
2.4.2 Ossidazione	71
2.4.3 Polisolfuri	72
2.4.4 Formazione e Proprietà dei Mercaptidi	73

CAPITOLO 3 - Materiali e Metodi di Sintesi, Tecniche di Caratterizzazione

3.1 Introduzione	85
3.2 Sintesi del Nanocomposito Au-PS a partire dall'acido tetracloroaurico triidrato	86
3.3 Sintesi del Nanocomposito Ag-PS a partire dall'acetilacetato di argento	88
3.4 Sintesi del Nanocomposito Ag-PS a partire dal ciclooctadiene esafuoroacetilacetato di argento	89
3.5 Sintesi del Mercaptide di Bi e delle Nanostrutture di Bi Cristallino	91
3.6 Sintesi del Mercaptide di Sb e del Nanocomposito di Stibnite/Antimonio in Polistirene	93
3.7 Sintesi del Mercaptide di Cu e del Nanocomposito di Solfuro di Rame in Polistirene	94
3.8 Sintesi del Mercaptide di Au e del Nanocomposito di Oro in Polistirene	95
3.9 Sintesi dei Clusters da lega di Au/Ag e del Nanocomposito di Oro/Argento in Polimero	96
3.10 Sintesi dei Clusters di Oro, dal 2-mercapto-1-imadazolo-di Oro, e del nanocomposito di Au in polimero	97
3.11 Apparecchiatura di laboratorio per il trattamento termico di sintesi dei nanocompositi e delle nanostrutture	98
3.12 Tecniche di caratterizzazione morfologica-strutturale	99
3.12.1 Diffrazione a Raggi X	99
3.12.2 Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM)	102
3.12.3 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM)	103
3.12.4 Spettroscopia a Dispersione di Energia a Raggi X (EDX)	104
3.12.5 Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare – Spettroscopia Y di Correlazione (NMR-COSY)	106
3.13 Tecniche di caratterizzazione ottica	106
3.13.1 Spettrofotometria UV-Visibile	106
3.13.2 Spettrofluorimetria UV-Visibile	108
3.14 Tecniche di caratterizzazione termica	110

3.14.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)	110
3.14.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)	112
3.15 Tecniche di caratterizzazione termoelettrica	114
3.15 Tecniche di caratterizzazione antimicrobica	115

CAPITOLO 4 - Risultati Sperimentali e discussione in relazione alle proprietà funzionali

4.1 Introduzione	118
4.2 Nanocompositi da Sali di Oro –Caso studio : Nanocomposito (Oro in Polistirene ottenuto a partire da Acido Tetracloroaurico Triidrato).	118
4.2.1 Caratterizzazioni termiche dell'acido tetracloroaurico triidrato	119
4.3.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito (Au in PS) ottenuto a partire dall' $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	121
4.3.3 Caratterizzazioni ottiche del nanocomposito (Au in PS) ottenuto a partire dall' $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	122
4.3 Nanocompositi da acetilacetoni – Primo Caso studio : Nanocomposito (Argento in Polistirene ottenuto a partire da Acetilacetato di Argento).	123
4.3.1 Caratterizzazioni termiche dell'acetilacetato di Argento e del nanocomposito (Ag in PS) ottenuto a partire dall'Agacac	124
4.3.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito (Ag in PS) ottenuto a partire dall'Agacac	125
4.3.3 Caratterizzazioni Ottiche del nanocomposito (Ag in PS) ottenuto a partire dall'Agacac	129
4.4 Nanocompositi da acetilacetoni – Secondo Caso studio : Nanocomposito (Argento in Polistirene ottenuto a partire da Ciclooctadiene - Esafluoroacetilacetato di Argento)	134
4.4.1 Caratterizzazioni termiche del precursore $\text{Ag}(\text{hfac})(\text{COD})$	134
4.4.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica del precursore $\text{Ag}(\text{hfac})(\text{COD})$ in PS	136

4.4.3 Caratterizzazioni Ottiche del nanocomposito Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica del precursore Ag(hfac)(COD) in PS	138
4.4.4 Caratterizzazioni di AntimicrobicITÀ del nanocomposito Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica del precursore Ag(hfac)(COD) in PS	139
4.5 Nanostrutture da mercaptidi - Caso studio : Nanopolveri di Bismuto	146
4.5.1 Caratterizzazioni termiche e cinetiche del Mercaptide di Bi	147
4.5.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali delle nanopolveri di bismuto	152
4.5.3 Caratterizzazione Spettroscopica di Risonanza Magnetica Nucleare del sottoprodotto organico della decomposizione termica del mercaptide di Bi	156
4.5.4 Caratterizzazioni termoelettriche delle pastiche ottenute da nanopolveri di Bi	157
4.6 Nanocompositi da mercaptidi – Primo Caso studio : Nanocomposito (Antimonio/Stibnite in Polistirene)	161
4.6.1 Caratterizzazione termica del Mercaptide di Sb	162
4.6.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali della nanopolvere di Stibnite/Antimonio	162
4.6.3 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito di Stibnite/Antimonio in Polistirene	165
4.6.6 Caratterizzazioni ottiche del nanocomposito di Stibnite/Antimonio in Polistirene	167
4.7 Nanocompositi da mercaptidi – Secondo Caso studio : Nanocomposito (Solfuro Rameoso in Polistirene)	169
4.7.1 Caratterizzazione termica del Mercaptide di Cu(I)	170
4.7.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito di Cu ₂ S in Polistirene	171
4.7.3 Caratterizzazioni ottiche del nanocomposito di Cu ₂ S in Polistirene	173
4.8 Caratterizzazione ottica dei Nanocompositi Au/PS e Au-Ag/PS , ottenuti dai Mercaptidi (paragrafi 3.8, 3.9, 3.10)	177

<u>CAPITOLO 5 – Conclusioni</u>	184
--	-----

<u>Bibliografia</u>	186
<u>Ringraziamenti</u>	206

Abstract

Questo lavoro di tesi è stato dedicato alla sintesi ed all'analisi delle proprietà funzionali di nanostrutture e di nanocompositi metallo-polimero. Sono state considerate tre classi di precursori metallo-organici (Sali Clorurati di Oro, Acetilacetoni di Argento, Mercaptidi), partendo dai quali si è potuto generare, mediante metodiche di decomposizione termica in-situ, nanoparticelle metalliche incluse in polimero. Si sono valutate le proprietà e i vantaggi/problematiche di uso di ciascuna di tali classi di precursori, giungendo a considerare che la classe dei Tiolati o Mercaptidi, è stata la più versatile, ovvero quella che ha assicurato un controllo migliore e più efficace sulle proprietà morfologico-strutturali dei nanocompositi metallo-polimero, ottenuti dalla loro termolisi nella matrice polimerica, nonché un ottenimento più efficace e soprattutto modulabile delle proprietà funzionali, conseguenti alla nanostrutturazione. Sono state descritte le metodiche di sintesi, di ogni nanocomposito metallico in polimero realizzato a partire dai precursori considerati, nanocomposito caratterizzato in maniera morfologico-strutturale, nonché dal punto di vista funzionale, in relazione alle proprietà sorte in virtù della peculiarità della nanostrutturazione (caratterizzazioni ottiche, termoelettriche, antisettiche). È stata considerata la possibilità di realizzare dispositivi antisettici, piuttosto che anticontraffattivi o con applicazioni nel termoelettrico, mediante i nanocompositi ottenuti, legando biunivocamente le proprietà funzionali apparse con i parametri di sintesi e di processo e con la classe di precursore considerata.

Pubblicazioni Scientifiche su riviste internazionali

Articoli:

- M. Palomba, G. Carotenuto, L. Cristino, M.A. Di Grazia, F. Nicolais, S. De Nicola “*Activity of antimicrobial silver polystyrene nanocomposites*” Journal of Nanomaterials, (2012), 185029, 1-7.
- G. Carotenuto, S. De Nicola, M. Palomba, D. Pullini, A. Horsewell, T.W. Hansen, L. Nicolais “*Mechanical properties of low-density polyethylene filled by graphite nanoplatelets*”. Nanotechnology, (2012), 23, 485705, 1-8.
- G. Carotenuto, M. Palomba, L.Nicolais “*Nanocomposite preparation by thermal decomposition of [Ag(hfac)(COD)]in amorphous polystyrene*”. Advances in Polymer Technology, (2012), 31 (3), 242-245.
- G. Carotenuto, M. Palomba, S. De Nicola “*A new high-soluble precursor for in situ silver nanoparticle generation in polymers*”. E-Polymers, (2012), 085, 1-6.
- G. Carotenuto, M. Palomba, L.Nicolais “*Nanocomposite synthesis by thermolysis of [Ag(hfac)(COD)]in amorphous polystyrene*”. Journal of Science and Engineering of Composite Materials, (2012), 19, 195-197.
- P. Russo, D. Acierno, M. Palomba, G. Carotenuto, R. Rosa, A. Rizzuti, C. Leonelli “*Ultrafine Magnetite Nanopowder: Synthesis, Characterization, and Preliminary Use as Filler of Polymethylmethacrylate Nanocomposites*”. Journal of Nanotechnology, (2012), doi:10.1155/2012/728326.
- D. Pullini, G. Carotenuto, M. Palomba, A. Mosca, A. Horsewell, G. Nicolais “*In-situ Synthesis of High-Density Contact Free Ag-Nanoparticles for Plasmon Resonance Polystyrene Nanocomposites*”. Journal of Materials Science, (2011), 46, 7905-7911.
- A. Longo, G. Carotenuto, M. Palomba, S. De Nicola “*Dependence of Optical and Microstructure Properties of Thiol-Capped Silver Nanoparticles embedded in polymeric matrix*”. MDPI, Polymers, (2011), 3, 1794-1804.

- G. Carotenuto, M. Palomba, A. Longo, S. De Nicola, L. Nicolais “*Optical limiters based on silver nanoparticles embedded in amorphous polystyrene*”. Journal of Science and Engineering of Composite Materials, (2011), 18, 187-190.
- A. Peluso, M. Palomba, G. Carotenuto, F. Nicolais “*Electrical Pressure Transducers Based on Graphene Oxide Polysiloxane Composites*”. Sensors & Transducers Journal, (2010), Vol.123, No.12, 84-90.
- G. Carotenuto, F. Capezzuto, M. Palomba, F. Nicolais “*Synthesis and characterization of fluorescent Cu₂S nanoparticles embedded in amorphous polystyrene*”. International Journal of Nanoscience, (2010), Vol.9, No.5, 385-389.
- F. Capezzuto, G. Carotenuto, F. Antolini, E. Burresi, M. Palomba, P. Perlo “*New fluorescent polymeric nanocomposites synthesized by antimony dodecylmercaptide thermolysis in polymer*”. Express Polymer Letters, (2009), Vol.3, No.4, 219-225.
- G. Carotenuto, F. Capezzuto, M. Palomba, C. L. Hison, P. Perlo, P. Conte “*Synthesis and thermoelectric characterization of bismuth nanoparticles*”. Journal of Nanoparticle Research, (2009), 11, 1729-1738.

Abstracts accettati a Convegni Internazionali:

- M. Palomba, G. Carotenuto, D. Siliqi, D. Altamura, C. Giannini, F. Nicolais “*Gold Nanocrystals Grown In Molten Polymeric Media*”, Abstract per il XLI Congresso Associazione Italiana di Cristallografia (AIC), Verona, Settembre 2012.
- A. Mosca, L. C. Gontard, M. Palomba, G. Carotenuto, D. Pullini, and A. Horsewell “*Silver-Polymer Nanocomposites – A HAADF/STEM and EDXS Study*”, Abstract per il Convegno IMC-17 (International Microscopy Congress), Rio de Janeiro, Brasile, Settembre 2010.
- G. Carotenuto, M. Palomba, A. Longo “*Gold-Polystyrene Dichroic Mirrors*”, Abstract per il IX Convegno Nazionale Materiali Nanofasici, Consorzio AUSI Iglesias, Giugno 2009.

- F. Capezzuto, M. Palomba, G. Carotenuto “*Preparation of high diamagnetic polistirene/bismuth nanocomposites*”, Abstract per il IX Convegno Nazionale Materiale Nanofasici, Consorzio AUSI Iglesias, Giugno 2009.

CAPITOLO 1 : Introduzione

1.1 Panoramica.

In questo capitolo introduttivo si vuole fornire un background che riesca a coprire e porti come filo conduttore ad integrare i diversi aspetti di questo lavoro di tesi. Queste tematiche unificatrici sono i concetti di nanoparticelle e di nanocompositi metallici in polimero.

Verrà introdotta l'idea e l'importanza dei materiali su nano-scala. Sarà discussa la teoria di come e perché la dimensione delle nanoparticelle influisca sulle proprietà di tali materiali nanostrutturati, anche attraverso le possibili applicazioni tecnologiche. Saranno esaminate e sottolineate le strategie di sintesi generale, esistenti per la formazione di nanoparticelle. Saranno definiti i polimeri ed spiegate alcune loro fondamentali proprietà. La storia e l'importanza della produzione di materiali polimerici sarà esaminata prima di andare al soggetto topico di questo lavoro, ossia alla strategia di sintesi di nanocompositi metallici in polimero dettagliata attraverso le metodiche in-situ ed ex-situ.

Questo capitolo, in sostanza, ha quindi solo la pretesa di fornire una concisa introduzione ad alcuni aspetti importanti di questo lavoro di ricerca, che verranno, in maggiore dettaglio, esplicitati negli specifici capitoli successivi.

1.2 Nanoparticelle.

Una nanoparticella è definita dal British Standard Institute come segue: ¹

nanoparticella

particella con una o più dimensioni nella nanoscala

nanoscala

che possiede una o più dimensioni dell'ordine di 100 nm o minore

Ciò è in buon accordo su come il termine è usato all'interno della comunità scientifica, benché ci sia un certo grado di ambiguità relativamente al limite superiore della dimensione. Particelle e materiali con il più piccolo dominio tra le dimensioni sopra un micrometro e persino qualche volta svariati μm sono alle volte riferiti come “nano”, anche se questo sta diventando meno comune al crescere della standardizzazione della terminologia nelle nanoscienze. La figura 1 mostra il dominio nanometrico nel contesto di alcuni comuni oggetti microscopici.

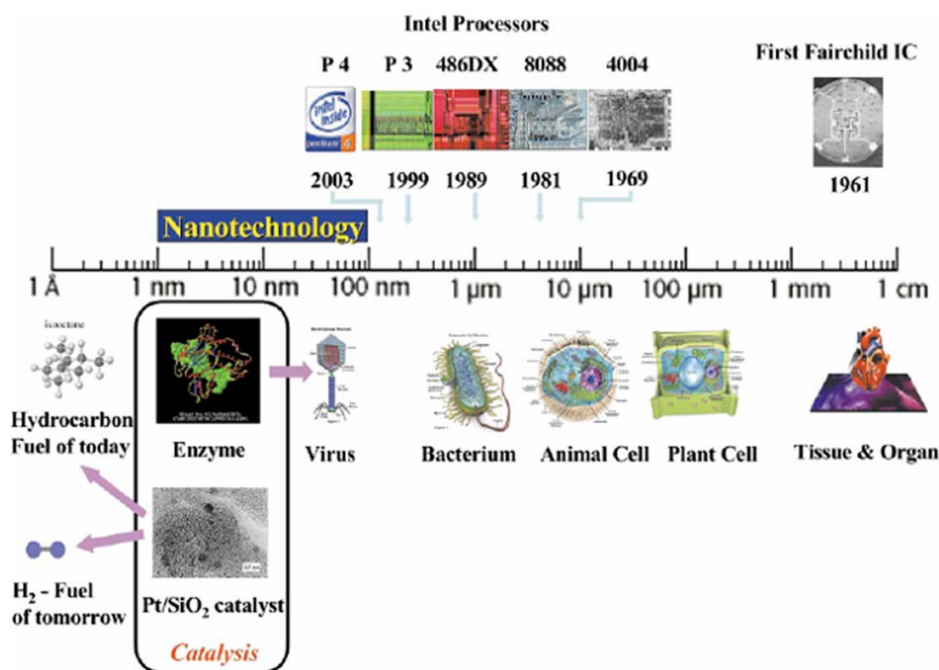


Figura 1 – Il dominio nanometrico relative ad alcune architetture comuni.²

1.2.1 Proprietà.

Negli ultimi tre decenni le nanoparticelle hanno ricevuto un sempre maggiore interesse da parte della ricerca scientifica. Questo è dovuto alle proprietà uniche delle nanoparticelle dipendenti dalla dimensione, esse spesso sono state pensate come uno stato della materia distinto e intermedio tra i singoli atomi e il materiale massivo.³ Le proprietà delle nanoparticelle si presentano come una conseguenza del confinamento della funzione d'onda elettronica e di un'estremamente alta proporzione della superficie degli atomi; entrambi questi fattori sono direttamente dipendenti dalla dimensione della nanoparticella.⁴ Effettivamente la possibilità di controllare le proprietà, aggiustando la dimensione della nanoparticella, è stata la causa ed il soggetto di tanta ricerca. Diversamente dai materiali bulk che hanno proprietà fisiche costanti indifferenti alla massa, le nanoparticelle offrono opportunità uniche per il controllo al variare del diametro ed hanno proprietà elettroniche, magnetiche ed ottiche, alterabili.⁵⁻⁷ Questi

effetti insorgono perché i livelli di energia per le piccole particelle non sono continui, come nei materiali bulk, ma discreti, a causa del confinamento della funzione d'onda dell'elettrone. Le proprietà fisiche delle nanoparticelle sono quindi determinate dalla dimensione della particella e dalla relativamente piccola dimensione fisica in cui la funzione d'onda è confinata (Fig.2).

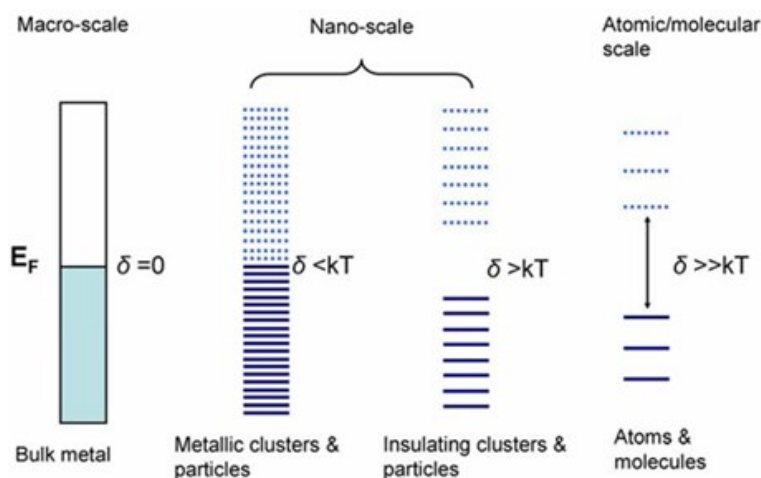


Figura 2. L'evoluzione della band gap e della densità degli stati come il numero degli atomi in un sistema cresce (da destra a sinistra).⁸ E_F è il livello di energia di Fermi del materiale e δ è il Kubo gap.

Il livello di energia di Fermi (E_F) è il più alto livello di energia occupato del sistema nel suo stato a terra (più bassa energia). La band gap (E_g) di questi sistemi è lo spazio energetico tra il più alto occupato ed il più basso inoccupato degli stati di energia. In questi sistemi, dagli atomi discreti ai materiali bulk, gli intervalli di energia sono determinati dall'estensione della sovrapposizione tra gli orbitali elettronici del materiale. I singoli atomi hanno orbitali atomici ben noti. Questi possono combinarsi in molecole per formare orbitali molecolari e anche estese strutture a banda, come nei metalli o nei semiconduttori. Il valore di E_g è proporzionale ad E_F diviso per il numero di elettroni delocalizzati nella struttura a banda estesa. Per un metallo bulk, il numero di

elettroni delocalizzati nella struttura a banda è uguale al numero di atomi nella massa del materiale. Ciò ha come risultato un valore di E_g molto basso, e quindi osservato soltanto a bassa temperatura. Sotto una normale temperatura, gli elettroni delocalizzati del metallo possono essere facilmente promossi ad uno stato di energia più alto, e possono muoversi liberamente nella struttura. Questo dà al materiale la sua natura elettricamente conduttiva. Nei materiali semiconduttori tradizionali il numero di elettroni delocalizzati è significativamente più basso del numero di atomi. Ciò si evidenzia in un più alto valore di E_g che è significativo a temperatura ambiente. Ciò significa che in un semiconduttore gli elettroni non saranno liberi di muoversi e condurre corrente, senza un certo ulteriore input di energia. L'equazione 1 ci dà il livello medio di energia elettronica che distanzia livelli quantici successivi (conosciuto come Kubo gap).

$$\delta = (4E_F)/3n \quad (1)$$

Equazione 1: dove δ è il Kubo gap, E_F è il livello di energia di Fermi del materiale bulk, e n è il numero totale di elettroni di valenza nella nanoparticella.

Per esempio, una nanoparticella di Ag di 3 nm di diametro ed approssimativamente 1000 atomi (e quindi ~ 1000 elettroni di valenza) avrebbe un valore di δ di circa 5-10 meV.⁴ Se l'energia termica, kT , è maggiore del Kubo gap la nanoparticella sarebbe di natura metallica, ma se kT cadesse al di sotto del Kubo gap essa diventerebbe non-metallica. A temperatura ambiente kT è approssimativamente 26 meV, e quindi una nanoparticella di argento di 3 nm esibirebbe proprietà metalliche. Comunque, se la dimensione della nanoparticella fosse diminuita o la temperatura fosse abbassata, la nanoparticella mostrerebbe un comportamento non-metallico. Usando questa teoria, con un valore di energia di Fermi per l'argento bulk pari a 5.5 eV, quindi le nanoparticelle di argento cesserebbero di essere metalliche quando al di sotto circa dei 280 atomi, a

temperatura ambiente. A causa del Kubo gap nelle nanoparticelle, proprietà come conduttanza elettrica e suscettibilità magnetica mostrano effetti di dimensione quantica. Questi effetti hanno portato le nanoparticelle ad essere usate in molte applicazioni dalla catalisi⁹⁻¹⁸, all'ottica¹⁹⁻²⁸ fino alla medicina.²⁹⁻³³

1.2.2 Catalisi.

L'efficienza dei materiali già usati come catalizzatori ci si aspetterebbe essere maggiore per le nanoparticelle rispetto agli altri substrati solidi anche dalla teoria convenzionale. Ciò semplicemente perché le nanoparticelle hanno una maggiore quota di atomi nei siti della superficie attiva rispetto ad oggetti più grandi (vedi Fig. 3). Le nanoparticelle sono così vicine nella taglia alle dimensioni atomiche che un insolitamente alta frazione degli atomi sono presenti sulla superficie. E' possibile valutare questa frazione usando la semplice relazione mostrata nell'equazione 2.

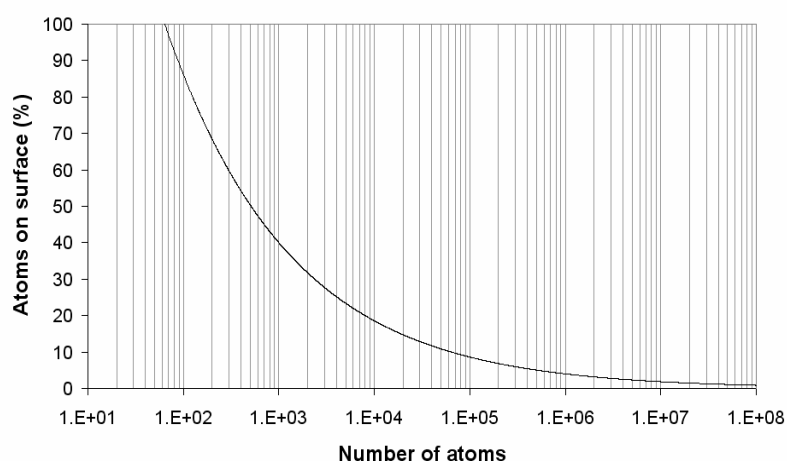


Figura 3 – Un diagramma del numero totale di atomi in una particella contro la percentuale di quegli atomi che sono disposti sulla superficie della particella, derivato dall'equazione 2.

$$P_s = 4N^{-1/3} \times 100 \quad (2)$$

Equazione 2 : dove P_s è la percentuale di atomi sulla superficie ed N dà il numero totale di atomi nella particella³⁴

Una nanoparticella con 13 atomi in configurazione di guscio chiuso, ha 12 atomi sulla superficie e soltanto uno racchiuso all'interno. La nanoparticella di Ag di 3 nm che abbiamo usato nell'esempio precedente conterebbe circa 1000 atomi.⁴ Noi possiamo quindi valutare che essa avrebbe circa il 40% del numero totale di atomi sulla superficie. Una particella di 150 nm di diametro conterebbe circa 10^7 atomi con meno dell'1% dei suoi atomi in posizione di superficie. Poiché un catalizzatore eterogeneo è necessario soltanto alla superficie del metallo che si sta usando, è evidente da vedere perché l'uso delle nanoparticelle è così desiderato al fine di avere una resa ottima rispetto agli spesso costosi catalizzatori metallici.

A parte questi semplici effetti superficie/volume, ci sono cambiamenti nella reattività delle nanoparticelle che derivano dall'effetto di confinamento quantico. Questo cambio qualitativo nella struttura elettronica può dare origine ad inusuali proprietà catalitiche nelle nanoparticelle che sono abbastanza differenti dal comportamento del materiale massivo. Ricerche di spettroscopia di fotoemissione hanno mostrato che la struttura elettronica dei clusters metallici più piccoli di circa 5 nm è differente da quella del metallo bulk.¹² Il piccolo numero di atomi coinvolto nella formazione delle bande elettroniche si risolve in una più grande localizzazione degli elettroni di valenza, ed in un più piccolo spessore della banda di valenza.^{35,36} La struttura elettronica alterata e la forza verso il centro generata dalla curvatura della superficie delle piccole nanoparticelle metalliche dà luogo ad una significativa contrazione del reticolo comparato al materiale bulk.³⁷ A sua volta, la minore costante del reticolo è responsabile di uno spostamento del centro della banda d verso maggiori energie, cosa che generalmente incrementa la reattività della superficie verso gli adsorbiti.

C'è anche un eccezionale aumento nel numero dei siti agli spigoli e agli angoli nel reticolo metallico, e questi possono reagire abbastanza diversamente rispetto alla superficie metallica piana in termini di proprietà catalitiche. L'incremento della reattività dei siti con difetto a bassa coordinazione, può essere così grande che la loro presenza determina un grado veramente grande dell'attività catalitica di un materiale, a dispetto della loro decisamente bassa concentrazione.¹² L'oro fornisce un eccellente esempio di un materiale che si comporta notevolmente diversamente nella forma di nanoparticelle. Forse il più grande passo avanti nella catalisi con nanoparticelle è stato fatto dal lavoro di Haruta sulle nanoparticelle di oro che catalizzano l'ossidazione della CO mediante O₂ a basse temperature.^{15,16,38} L'oro è molto conveniente essendo chimicamente inerte. E' effettivamente uno dei metalli più stabili nel gruppo 8 degli elementi, ed è resistente all'ossidazione. La scoperta fatta da Haruta e dal suo gruppo che nanoparticelle d'oro appoggiate su Fe₂O₃ o TiO₂ erano catalizzatori altamente attivi per l'ossidazione della CO ed H₂, la riduzione dell'NO, la reazione di shift acqua-gas, l'idrogenazione della CO₂, e la combustione catalitica del metanolo, fu dunque una sorpresa e considerata importante dalla comunità scientifica dei chimici.¹³ Le superfici lisce dell'oro metallico non assorbono CO, e questo è necessario per la catalisi a temperatura ambiente.³⁹ Il monossido di carbonio è invece assorbito soltanto dai siti all'angolo, allo spigolo, al gradino, indicando che le più piccole nanoparticelle di oro metallico sono preferibili.⁴⁰

Nanoparticelle di una vasta gamma di metalli di transizione ed ossidi metallici si è trovato che mostrano vantaggiose proprietà catalitiche dipendenti dalla dimensione e sono state studiate intensamente.⁴¹⁻⁵⁰ La forma,⁵¹⁻⁵³ la coordinazione e la stabilizzazione⁵⁴⁻⁶⁰ di queste nanoparticelle sono state trovate ad avere effetto sulla catalisi e ciò è quindi anche il soggetto di gran parte della ricerca attuale. Così come

molte altre applicazioni delle nanoparticelle, la catalisi sovente richiede un supporto/substrato adatto per le nanoparticelle. Ciò idealmente fornirebbe mezzi adatti all'utilizzo delle nanoparticelle, mentre le proteggerebbe dall'aggregazione, fornendo un semplice recupero. C'è dunque correntemente più interesse nel trovare metodi effettivi per la produzione di materiali di supporto per nanoparticelle catalitiche utilizzando substrati come ossidi inorganici; allumina,⁶¹⁻⁶⁴ silice⁶⁵⁻⁷¹, titanio⁷²⁻⁷⁴, così come polimeri.⁷⁵⁻⁷⁸

1.2.3 Ottica e Fotonica.

I nanomateriali interagiscono con la luce in maniera differente dal materiale bulk. I materiali nella gamma di dimensione nano, sono comparabili in termini di dimensioni o ancora più piccoli della lunghezza d'onda della luce. Se un materiale è di dimensioni prossime alla lunghezza d'onda della luce, ed è circondato da una sostanza con un indice di rifrazione differente, la luce di opportuna lunghezza d'onda sarà diffusa. La specifica lunghezza d'onda della luce che viene diffusa è dipendente dallo spessore della fase che diffonde. E' tale effetto che causa l'olio sparso sottilmente su tutta la superficie dell'acqua per produrre i colori dell'arcobaleno. Questo effetto è stato usato in materiali ottici conosciuti come cristalli fotonici, che sono progettati con fasi di differenti indici rifrattivi e specifiche dimensioni ed architetture destinati a produrre una desiderata interazione con la luce.⁷⁹⁻⁸¹

Nel caso di materiali in cui la fase separata è significativamente più piccola della lunghezza d'onda della luce, questo effetto non accade. Al contrario le due fasi si comportano come un singolo materiale nei confronti della luce trasmessa. Quindi, materiali trasparenti con nanoparticelle incluse possono rimanere ancora trasparenti alla

luce anche se il materiale di cui sono fatte le nanoparticelle è opaco o riflettente. I compositi, materiali trasparenti e particelle inorganiche nel range micrometrico, d'altro canto, sono spesso opachi. La riflessione della luce, che è responsabile per l'opacità, è soppressa sia usando materiali con indici rifrattivi quasi uguali o diminuendo le dimensioni della carica a un range al di sotto dei circa 50 nm.⁸² Percio, i nanocompositi con nanoparticelle incluse possono comportarsi come materiali omogenei con proprietà modificate. Al posto della riflessione della luce, avviene un'unione degli indici rifrattivi delle nanoparticelle e del materiale ospite. Nanoparticelle con un alto indice di rifrazione possono essere disperse in un vetro o polimero per aumentare l'effettivo indice di rifrazione del mezzo. Questo approccio è utile nella produzione di guide d'onda ottiche dove un maggiore indice rifrattivo porta ad un migliore confinamento del raggio d'onda.⁸³

Nanoparticelle di materiali conduttivi o semiconduttivi interagiscono direttamente con la luce attraverso un differente meccanismo. E' a causa di tale proprietà che queste nanoparticelle sono spesso aggiunte ad un substrato ottico per realizzare una funzione desiderata. Nanoparticelle metalliche conduttive interagiscono con la luce attraverso un effetto conosciuto come risonanza di plasma, derivando dalla nube delocalizzata di elettroni associata con la particella. Nanoparticelle semiconduttive, spesso conosciute come "Quantum dots", interagiscono con la luce in accordo con meccanismi eccitonici modificati dall'effetto di confinamento quantico. Questi due meccanismi saranno trattati separatamente.

1.2.4 Quantum Dots.

Il più significativo effetto elettronico in nanoparticelle semiconduttive è l'estensione della gap tra i più alti stati elettronici occupati (in cima all'originale banda di valenza) ed i più bassi stati non occupati (il fondo dell'originale banda di conduzione). Ciò si

verifica attraverso il confinamento quantico a causa delle piccole dimensioni della particella,⁸⁴ che influiscono direttamente sulle proprietà ottiche delle nanoparticelle di semiconduttore come confrontato col materiale bulk. La minima energia richiesta per creare una coppia elettrone-buca in una particella semiconduttiva (un “eccitone”) è definita dalla sua band gap (E_g). La luce con energia più bassa di E_g non può essere assorbita dalla nanoparticella, l’inizio dell’assorbimento è anche dipendente dalla dimensione. Come la dimensione decresce gli spettri di assorbimento per nanoparticelle più piccole sono spostati a più basse lunghezze d’onda, cioè la gap cresce in dimensione, rispetto a nanoparticelle più grandi o al materiale bulk.⁸⁵

Gli eccitoni nei semiconduttori hanno un tempo di vita finito a causa della ricombinazione della foto-eccitata coppia elettrone-buca. In nanoparticelle semiconduttive, l’energia rilasciata da questa ricombinazione è troppo grande per essere dissipata mediante modalità vibrazionali. Invece è emessa sotto forma di un fotone di appropriata energia.³ L’energia per tale fluorescenza è centrata ad un valore più piccolo di quello dell’energia richiesta per generare l’eccitone. Se si riesce ad ottenere una stretta distribuzione di dimensione di quantum dots, si potrà quindi produrre un ampio range di colori, sempre per lo stesso materiale semiconduttivo.⁸⁶ La figura 4 mostra i differenti colori e spettri di fluorescenza di una serie di nanoparticelle semiconduttive di cadmio-selenio in soluzione.⁸⁷

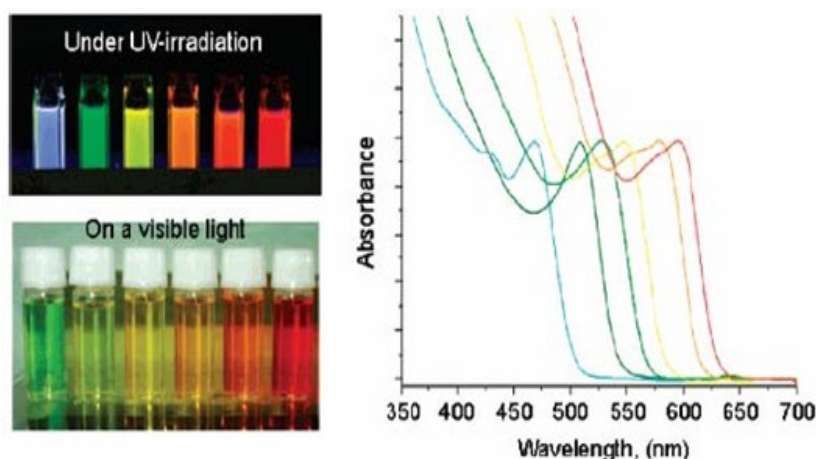


Figura 4 – Una gamma di quantum dots di CdSe in cloroformio. La dimensione è stata controllata mediante una sintesi dipendente dal tempo e dalla temperatura. I diametri (dal TEM) sono 2.1, 2.5, 2.7, 3.1, 3.8 e 4.2 nm da sinistra verso destra.⁸⁷

1.2.5 Plasmoni.

Nanoparticelle metalliche possono avere spettri di assorbimento con un picco di assorbimento che appare simile a quello delle nanoparticelle semiconduttive. Comunque, questo assorbimento non deriva da transizioni tra stati energetici quantizzati, invece, nelle nanoparticelle metalliche, le modalità collettive del moto della nuvola elettronica possono essere eccitate.³ Sotto l'influenza di un campo elettrico, c'è un'eccitazione plasmonica degli elettroni sulla superficie della particella. Questa risonanza ha luogo ad una certa frequenza della luce incidente e si risolve in un assorbimento ottico.⁴ Questi sono riferiti alla superficie plasmonica,⁸⁸⁻⁹⁰ o anche all'assorbimento della risonanza di plasma, o alla superficie localizzata dei plasmoni.

Come la dimensione della particella diminuisce, la conduzione degli elettroni inizia ad interagire con il bordo della particella.⁹¹ Un bordo metallo-dielettrico sulla nanoscala produce considerevoli cambiamenti nelle proprietà ottiche, rendendole dipendenti dalla dimensione e dalla forma.⁶ Quando una nanoparticella metallica è irradiata dalla luce, il campo elettrico della luce incidente induce un'oscillazione coerente degli elettroni di

conduzione²⁸ (vedi Fig. 5). Per nanoparticelle significativamente più piccole della lunghezza d'onda della luce, l'assorbimento cade all'interno di uno stretto range di lunghezza d'onda, una banda plasmonica.

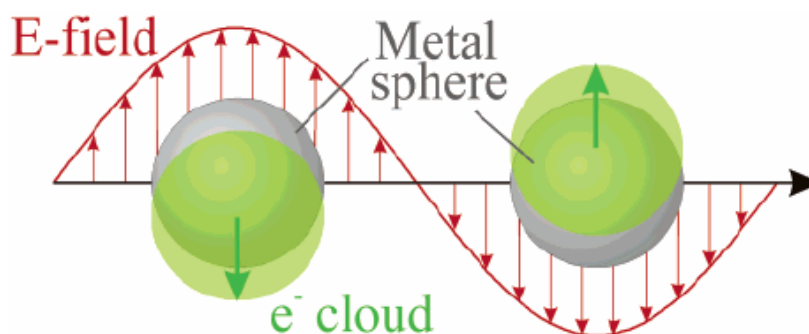


Figura 5 – Schematizzazione di un'oscillazione plasmonica per una sfera, mostra lo spostamento della nuvola carica dell'elettrone di conduzione rispetto ai nuclei. Riprodotta da Kelly et al.²⁸

L'ampiezza, la posizione e l'intensità dell'interazione plasmonica mostrata dalle nanoparticelle dipende da:^{4,6,28,92,93}

- Le funzioni dielettriche del metallo e del materiale ospite.
- Dimensione e forma della particella.
- L'interfaccia tra la particella e l'ospite.
- La distribuzione delle particelle all'interno dell'ospite.

A causa dell'influenza di questi fattori, una consigliabile quantità di controllo sulle proprietà finali del materiale è possibile, a condizione che un'uguale quantità di controllo è possibile modificando i fattori stessi. Differenti metalli producono differenti interazioni con la luce e quindi colori. L'estinzione della luce per mezzo delle nanoparticelle metalliche si verifica sia per meccanismi di riflessione che di assorbimento, ma l'assorbimento è il fattore dominante per nanoparticelle di piccola dimensione (< 20 nm). Particelle metalliche nanoscopiche sono state usate da lungo

tempo per colorare i vetri dai tempi dei Romani e attraverso il Medioevo nelle finestre delle chiese. Benché questa particolare applicazione delle nanoparticelle può essere stata involontaria, piccole nanoparticelle sono spesso state usate per creare vetri con, oro rosso rubino e argento giallo-limone a livello nanoscopico.⁹⁴

Al giorno d'oggi la maggior parte dello studio si focalizza sull'uso delle nanoparticelle di oro e di argento poiché esse esibiscono i più pronunciati effetti plasmonici, ed entrambe hanno assorbimenti nello spettro del visibile. Al crescere della dimensione delle particelle, o aumentando la costante dielettrica del mezzo, si origina uno spostamento verso il rosso nell'assorbimento plasmonico.⁶ Comunque, si deve notare che l'effetto della dimensione della nanoparticella, benché ancora significativo, è considerevolmente meno eccezionale di quello osservato nei quantum dots. La posizione del picco di assorbimento nei quantum dots è spostata notevolmente per una variazione del diametro delle sole frazioni di un nanometro. Per le nanoparticelle metalliche lo spostamento della posizione del picco è minima per piccole particelle (<25 nm per l'oro), sebbene ha luogo uno slargamento. Per particelle metalliche più grandi (>25 nm per l'oro) lo spostamento verso il rosso della posizione della risonanza di plasma è più significativa.⁶ La figura 6 mostra l'effetto del diametro delle nanoparticelle di oro sulla posizione dell'assorbimento plasmonico di risonanza.⁹⁵ Se le particelle sono distorte nella forma, la banda plasmonica si divide in modalità differenti corrispondenti ai diversi aspetti delle oscillazioni elettroniche. Ad esempio, in una nanoparticella metallica a forma di bastoncino, la banda plasmonica si divide in due bande corrispondenti all'oscillazione degli elettroni liberi di lungo (longitudinale) e perpendicolare (trasversale) all'asse maggiore del bastoncino. Il modo di risonanza trasversale è vicino a quello osservato per particelle sferiche, ma il modo longitudinale è spostato verso il rosso, che dipende dal rapporto di aspetto (rapporto tra la dimensione

più lunga e quella più corta di una figura bidimensionale) del nanobastoncello.^{6,93} Un esempio di questo effetto è mostrato in figura 7, che mostra gli assorbimenti plasmonici di risonanza di nanobastoncelli d'oro.

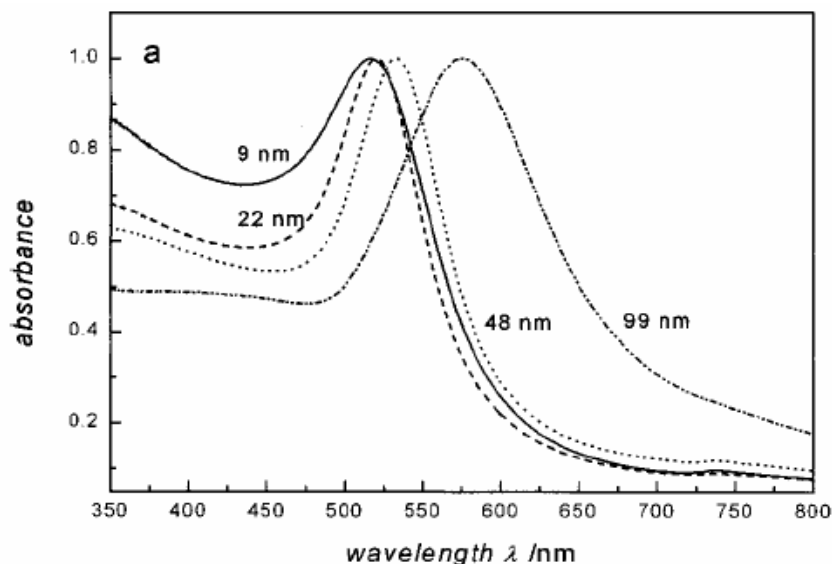


Figura 6 – L'effetto della dimensione della particella sugli spettri di assorbimento nell'UV-Visibile di soluzioni colloidali di nanoparticelle di oro. Da notare lo spostamento verso il rosso al crescere della dimensione. Riprodotto da Link e El-Sayed.⁹⁵

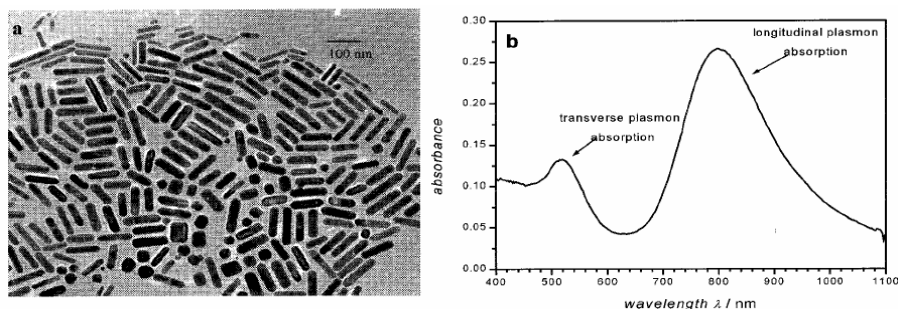


Figura 7 – a) Nanobastoncelli d'oro con rapporto di aspetto 4:1. Da notare la barra di scala di 100 nm nell'angolo in alto a destra. b) Gli assorbimenti di risonanza plasmonica di questi nanobastoncelli di oro. Da notare la divisione della banda plasmonica in due picchi distinti.⁹³

Nanoparticelle metalliche di questa natura, destinate per usi in applicazioni ottiche e fotoniche, sono spesso inglobate in un materiale ospite come può essere un appropriato polimero o vetro. L'incorporazione di nanoparticelle metalliche in substrati ottici consente la costruzione di dispositivi per utilizzare le loro vantaggiose proprietà. La

matrice ospite non soltanto compone la struttura del dispositivo, ma protegge anche le nanoparticelle e ne previene l'aggregazione. Ci sono usi molto estesi per questi materiali emergenti specialmente in applicazioni di ottica e fotonica: protezione dell'occhio e del sensore,⁹⁶ comunicazioni ottiche,⁹⁷ processi di informazioni ottiche,⁹⁸ materiali per l'intensificazione Raman,⁶ interruttori ottici,^{99,100} guide d'onda plasmoniche,^{92,101} filtri colore stabili alla luce,^{102,103} polarizzatori,¹⁰⁴ e materiali con indice rifrattivo modificato.⁸²

Le nanoparticelle di argento sono state selezionate come una delle scelte migliori di nanoparticelle attive otticamente per gli usi di ricerca riportati in questa tesi. Quantunque nanoparticelle di oro e di argento condividano molte proprietà ed applicazioni simili, appropriate materie prime a base di argento restano notevolmente più possibili da un punto di vista economico. Inoltre l'argento rappresenta il materiale con le maggiori e più generali applicazioni. Una delle ragioni per il considerevole interesse nell'uso delle nanoparticelle di argento può essere al meglio riassunto citando la seguente esposizione di Evanoff e Chumanov del 2005 :

“Dei tre metalli (Ag, Au, Cu) che mostrano risonanze plasmoniche nello spettro del visibile, l'argento mostra la più alta efficienza di eccitazione plasmonica. Inoltre, l'eccitazione ottica delle risonanze plasmoniche nelle particelle di Ag nanoscopiche è il più efficiente meccanismo con cui la luce interagisce con la materia. Una singola nanoparticella di argento interagisce con la luce più efficientemente di una particella delle stesse dimensioni composta da un qualsiasi conosciuto cromoforo organico od inorganico. L'interazione con la luce nella sezione trasversale per l'argento può essere circa 10 volte di quella sezione trasversale geometrica, ciò indica che le particelle catturano molta più luce di quella fisicamente incidente sulle stesse. L'argento è anche

l'unico materiale la cui risonanza di plasma può essere regolata a qualsiasi lunghezza d'onda nello spettro del visibile".⁹⁴

Da questa esposizione gli evidenti vantaggi dell'argento, e la ragione per la sua scelta come modello di nanoparticella per la sintesi innovativa di materiali nanocompositi, risulta evidente. Le nanoparticelle di argento hanno molte applicazioni, una delle maggiori tra le opportunità di queste è brevemente abbozzata di seguito al fine di dimostrare come queste forti interazioni plasmoniche possano essere utilizzate.

1.2.6 Limitazione ottica non lineare.

Molte applicazioni di compositi ottici di nanoparticelle di argento o d'oro provengono dal loro potenziale come limitatori ottici. Ciò deriva dalla loro suscettibilità non lineare vicino alla frequenza plasmonica di superficie con un tempo di risposta dei picosecondi.¹⁰⁵ La limitazione ottica è la diminuzione nella trasmittanza assoluta di un materiale al crescere della fluenza (energia per unità di area) della luce incidente. Materiali che funzionano da limitatori ottici hanno ricevuto una considerevole attenzione come risultato di un crescente bisogno per la protezione di sensori ottici. Il vantaggio di sistemi per il rilevamento ottico per applicazioni come acquisizione del segnale e visione notturna richiede lo sviluppo di dispositivi di protezione, come limitatori ottici passivi, cosicché rilevatori altamente sensibili possono sopravvivere a segnali non desiderati altamente intensi. Inoltre, il sempre crescente uso di lasers richiede forme più versatili e migliorate di protezione dell'occhio.^{27,100} Un limitatore ottico ideale dovrebbe mostrare la capacità di essere trasparente a basse fluenze della luce incidente, ed opaco ad alte fluenze.⁹⁶ Dovrebbe anche essere capace di passare avanti ed indietro tra questi due stati in rapida risposta ai segnali ottici esterni. Inoltre, la

maggior parte dei materiali non possiede una simile insolita proprietà, al contrario essi diventano più trasparenti sotto un forte segnale di luce dovuto dallo svuotamento dello stato elettronico di base. Nanoparticelle d'argento, d'altronde, sono state trovate funzionare come limitatori ottici mediante assorbimento inverso saturabile (assorbimento della luce aumenta al crescere dell'intensità della stessa). Benché l'esatto meccanismo non è stato compreso, la base deve essere la promozione degli elettroni da uno stato di base debolmente assorbente ad un più fortemente assorbente stato eccitato. È stato ipotizzato che questo comportamento sia il risultato di una separazione di carica intraparticellare foto-indotta che porta ad un forte assorbimento da portatore-libero (free-carrier).¹⁰⁰ Mentre la maggior parte delle nanoparticelle metalliche esibisce una debole limitazione ottica, è stata trovata essere particolarmente forte per l'oro e l'argento.²⁷

Sun et al¹⁰⁰ hanno preparato una sospensione stabile di nanoparticelle di argento e comparato gli effetti di limitazione ottica a simili sospensioni di C₆₀ cloroalluminio ftalocianina, che sono normalmente considerati come materiali di riferimento per la limitazione ottica ad alto risultato. Le nanoparticelle di argento sono state trovare ad essere significativamente più efficaci (Fig.8). Questo studio, così come la più recente ricerca¹⁰⁶, il grande potenziale delle nanoparticelle di Ag per l'uso in dispositivi che funzionano come limitatori ottici, specialmente se esse possono essere efficacemente incorporate in supporti polimerici trasparenti.¹⁰⁷

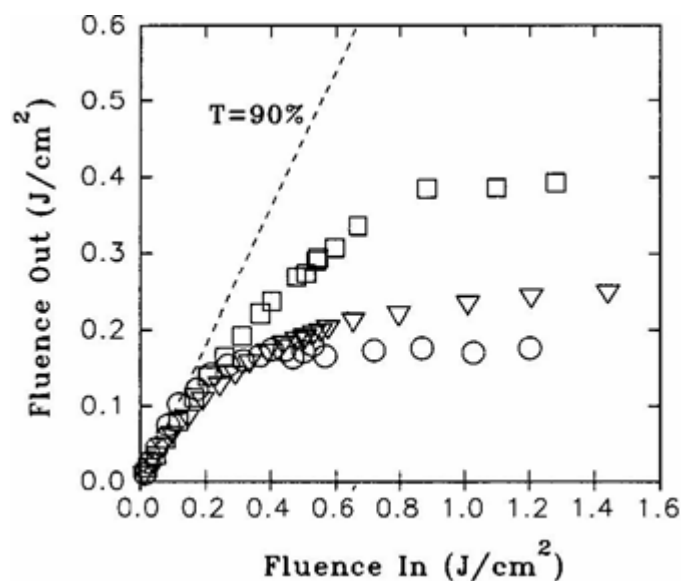


Figura 8 – Risposte di limitazione ottica di nanoparticelle di argento in polimero stabilizzate in sospensione di etanolo (○) al 90% di trasmittanza lineare comparate con quelle di C₆₀ in toluene (□) e cloroalluminio ftalocianina in DMF (▽).¹⁰⁰

1.2.7 Applicazioni mediche di nanoparticelle.

Le nanoparticelle sono state studiate per l'uso in varie applicazioni mediche, di cui in parte verrà discusso in seguito in questa tesi. Al fine di dare un piccolo sguardo all'interno di questo campo comunque, saranno evidenziate poche applicazioni tra le più rilevanti delle nanoparticelle. Le applicazioni generali nel breve periodo includono trasporto di farmaci, agenti di contrasto migliorati per la diagnostica per immagini, biomarcatori fluorescenti, e nanolaboratori basati su chips capaci di controllare e monitorare singole cellule. In più, lo sviluppo corrente di vaccini include l'uso di nanoparticelle per ottimizzare il trasporto dell'antigene verso le cellule che presentano in superficie di membrana l'antigene.¹⁰⁹ Le più rilevanti applicazioni mediche derivano dalle applicazioni magnetiche, plasmoniche ed antimicrobiche delle nanoparticelle:

1.2.8 Uso medico di nanoparticelle magnetiche.

L'ossido di ferro è il maggior costituente della maggior parte delle particelle magnetiche, sebbene metalli come il cobalto ed il nickel sono usati anche in altri campi di applicazione. Particelle magnetiche sono attratte da alte densità di flusso magnetico; questa caratteristica è usata per farmaci bersaglio e bioseparazione inclusa la “cell sorting”. Attualmente, le nanoparticelle magnetiche attraggono l'attenzione a causa del loro uso potenziale come agenti di contrasto in tecniche diagnostiche di risonanza magnetica (MRI) e come mediatori termici per la termoterapia del cancro (ipertermia). Inoltre, una innovativa applicazione di nanoparticelle magnetiche e forza magnetica per l'ingegneria dei tessuti, denominata “ ingegneria tissutale basata su forze magnetiche”, è stata proposta, in base alla quale nanoparticelle magnetiche sono usate per applicare forze meccaniche per risultati sull'osso e nell'ingegneria dei tessuti.

Approfondendo in breve, nanoparticelle magnetiche sono portate a stretto contatto con un tumore o delle cellule cancerose in un paziente mediante appropriata funzionalizzazione delle nanoparticelle, o mediante posizionamento manuale delle stesse. La diagnostica per immagini di risonanza magnetica può quindi essere usata per disporre le nanoparticelle ed essere sicuri che stiano nella posizione corretta. Quindi, infine, un campo magnetico rapidamente alternante viene usato per generare calore nelle nanoparticelle mediante perdita di isteresi. Questo calore è generato solo in piccole e specifiche zone ed è capace di distruggere le cellule cancerose con il minimo danneggiamento al normale tessuto sano.^{110,111}

1.2.9 Uso medico di nanoparticelle plasmoniche.

Ciò generalmente riguarda l'uso di nanoparticelle di argento o d'oro, scelte per la loro risposta plasmonica appropriata, non tossicità e facilità di funzionalizzazione. Un ulteriore uso delle nanoparticelle plasmoniche è quello di funzionalizzarne in maniera

specifica la superficie al fine di ottenere un'interazione con specie biologiche desiderate. Ciò può essere fatto per trasportare energia alle specie, per dare l'avvio al rilascio dei farmaci in una specifica area (mediante l'eccitazione della risonanza di plasma), o per monitorare la presenza e le interazioni delle specie rilevando i cambiamenti nella risonanza di plasma.^{6,112,113} Nanoparticelle di argento adesso sono anche usate adesso in questo modo per la ricerca sulla malattia di Alzheimer, dove possono essere di aiuto nello screening dei pazienti per la malattia e per lo studio dell'interazione dei farmaci con specie bersaglio, attraverso il rilevamento di un biomarcatore patogenico.¹¹⁴

1.2.10 Uso antimicrobico delle nanoparticelle di argento

L'argento ed i sali di argento hanno una lunga storia di uso medico. L'argento metallico è stato usato fin dai tempi antichi per curare ferite ed aiutare la conservazione dei cibi. I sali di argento sono stati usati ampiamente, in special modo in forma di creme o unguenti, come antisettico per il trattamento di ustioni e ferite durante la prima guerra mondiale. L'uso generalizzato dell'argento è diminuito significativamente con l'introduzione degli antibiotici. Comunque, con l'emergenza collegata alla crescita di organismi microbici resistenti a diversi antibiotici, e la continua enfasi sui costi della sanità, molti ricercatori hanno provato a sviluppare nuovi ed efficaci agenti antimicrobici liberi da resistenza e costi. Tali problemi ed esigenze hanno portato alla rinascita nell'uso degli antisettici basati sull'argento che possono essere collegati all'attività ad ampio spettro ed alla molto più bassa propensione ad indurre resistenza microbica rispetto agli antibiotici.¹¹⁵

Nanoparticelle di argento hanno mostrato di avere un ampio spettro di tossicità sia rispetto ai batteri gram-positivi che a quelli gram-negativi, inclusa l'E-coli.^{33,116} Esse hanno inoltre mostrato anche proprietà fungicida e l'abilità di inibire l'azione dei virus,

incluso l'HIV,³⁰ mentre non hanno manifestato effetti tossici o negativi sulle cellule umane od animali. Ciò ha condotto ad una miriade di applicazioni antimicrobiche volute dell'argento e delle nanoparticelle d'argento, richiedendo lo sviluppo di nuove strade di sintesi di appropriati materiali nanocompositi. Siffatte applicazioni includono nanoparticelle d'argento che hanno impregnato cateteri,³¹ per prevenire infezioni ospedaliere, e nanoparticelle d'argento che hanno impregnato filtri d'acqua,³² per pulire l'acqua infetta e prevenire malattie, così come medicazioni di ferite e tessuti impregnati d'argento.

Viene opportuno, in tal caso, proporre una descrizione, ampiamente sviluppata, circa il meccanismo di azione antisettico degli ioni argento, fatta da Rai et al. in un articolo review.¹⁰⁸ Gli ioni argento entrano nelle cellule batteriche mediante diffusione attraverso la parete cellulare e ruotano il DNA in una forma condensata che reagisce con i gruppi tiolici presenti all'interno delle proteine, ciò causa la morte delle cellule. Inoltre, gli ioni argento interferiscono anche con il processo di replicazione. Il meccanismo di azione dell'argento è basato sull'interazione degli ioni argento con i gruppi tiolici negli enzimi respiratori delle cellule batteriche. L'argento si lega alla parete cellulare batterica ed alla membrana cellulare ed inibisce il processo di respirazione. Nel caso dell'E. Coli, l'argento agisce inibendo l'utilizzo del fosfato e rilasciando fosfato, mannitolo, succinato, prolina e glutammina dalle cellule di E. Coli. Comunque, sebbene il meccanismo per l'azione antimicrobica degli ioni argento non sia completamente compreso, l'effetto degli ioni argento sui batteri può essere recuperato dalle variazioni morfologiche indotte nelle cellule. E' ipotizzato che quando le molecole di DNA sono in uno stato rilassato, la replicazione del DNA può essere effettivamente condotta. D'altro canto, quando il DNA è in forma condensata, perde la sua abilità di replicazione. Quindi, quando gli ioni argento penetrano all'interno delle cellule

batteriche, la molecola di DNA gira in una forma condensata e perde la sua proprietà di replicazione, portando come conseguenza quindi alla morte cellulare.

Le nanoparticelle di argento mostrano un'efficiente attività antimicrobica comparata agli altri sali, ciò è dovuto alla loro estremamente ampia area di superficie, che fornisce un miglior contatto con i microorganismi. Le nanoparticelle si vengono ad attaccare alla membrana cellulare e penetrano anche all'interno dei batteri. La membrana batterica contiene proteine con zolfo e le nanoparticelle di argento interagiscono con queste proteine nella cellula così bene come con i composti contenenti fosforo come il DNA. Quando le nanoparticelle di argento entrano nella cellula batterica essa forma una regione a basso peso molecolare nel centro dei batteri alla quale si conglomerano i batteri, proteggendo il DNA dagli ioni argento. Le nanoparticelle di argento attaccano preferibilmente la catena respiratoria, che a sua volta ha come risultato un'inibizione della divisione cellulare portando alla morte delle stesse. In aggiunta, le nanoparticelle rilasciano continuamente ioni argento nelle cellule batteriche, portando così ad un incremento della loro attività battericida.

L'effetto battericida delle nanoparticelle di Ag è dipendente dalla forma e dalla dimensione. La dimensione delle nanoparticelle implica che si ha un'ampia area di superficie che entra in contatto con le cellule batteriche. Particelle minori di 10 nm hanno percentuali di interazione maggiori di quelle più grandi. La dipendenza dalla forma dell'efficacia antimicrobica delle nanoparticelle è stata confermata dagli studi sull'inibizione della crescita batterica da nanoparticelle differenti in forma. Nanoparticelle triangolari troncate esibiscono un'attività antimicrobica con minore contenuto di argento se comparate al caso di nanoparticelle di argento sferiche o a forma di bastoncelli.

La figura 9 ben riassume il meccanismo antisettico spiegato sopra.

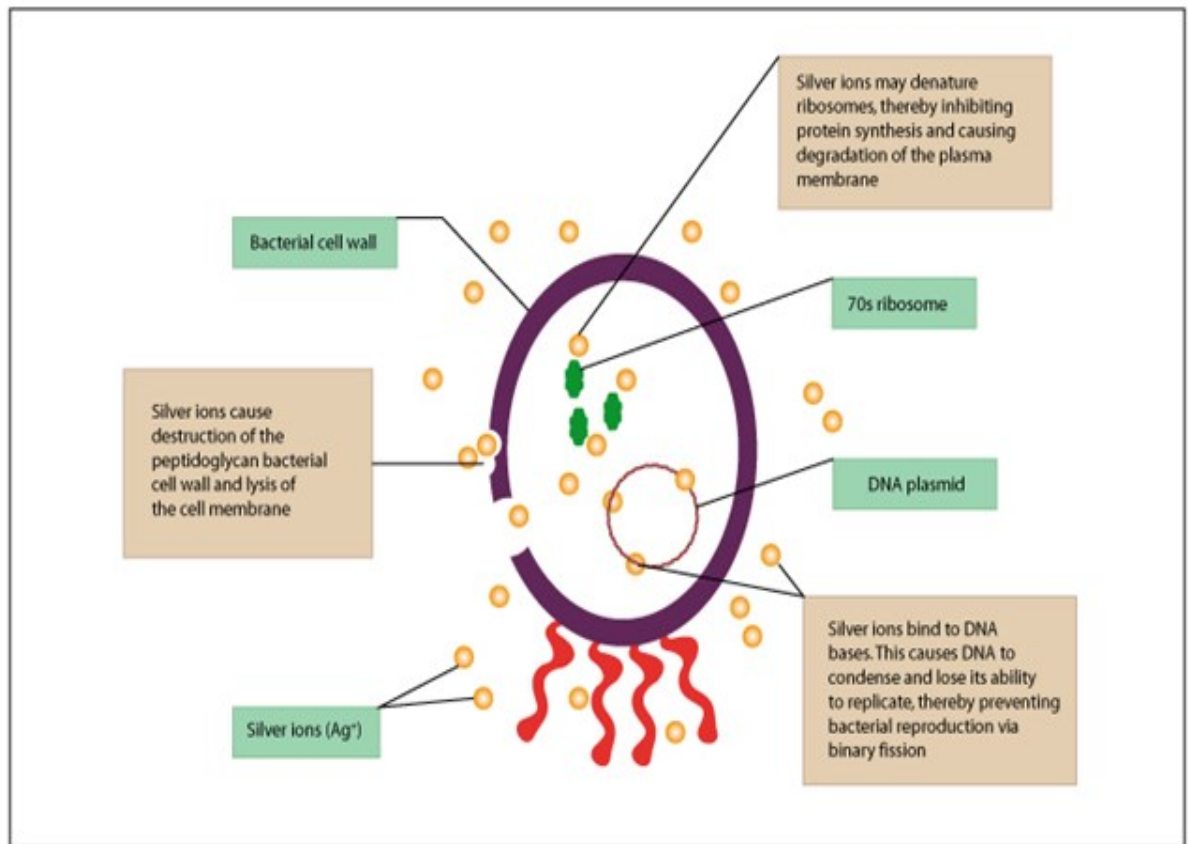


Figura 9 – Meccanismo di attività antibatterica degli ioni argento. E' ampiamente accettato che il maggior effetto antibatterico delle nanoparticelle di argento è trasmesso con una parziale ossidazione e rilascio di ioni argento. Essi interagiscono con : il peptidoglicano della parete cellulare e la membrana di plasma, causando la rottura cellulare; il DNA batterico (citoplasmatico) prevenendone la replicazione; le proteine batteriche mandandone in tilt la sintesi. La sfaccettata attività antibatterica è la chiave delle basse quote di resistenza batterica osservate per l'argento e le nanoparticelle di argento che possono anche direttamente danneggiare e penetrare nella parete cellulare e nella membrana di plasma.

1.3 Strategie generali di sintesi.

I metodi per produrre nanoparticelle sono comunemente separati in due principali categorie, con approccio “top down” e “bottom up”.

1.3.1 Top down.

Il metodo top-down riguarda la sistematica scomposizione di un materiale bulk in delle parti più piccole, usando un certo tipo di meccanismo di macinazione. Questo metodo è vantaggioso in quanto è semplice da realizzare ed evita l'uso di composti volatili e tossici spesso usati nelle tecniche bottom-up. Comunque, la qualità delle nanoparticelle prodotte mediante macinazione è assai comunemente accettata di essere scadente in confronto al materiale prodotti con i moderni metodi bottom-up. I principali inconvenienti includono problemi di contaminazione dall'apparecchiatura di macinazione, basse aree di superficie della particella, forma e distribuzione della dimensione irregolari ed alti fabbisogni energetici richiesti per produrre relativamente piccole particelle. A parte questi svantaggi però, si deve notare che il nanomateriale prodotto dalla macinazione trova ancora uso, per la semplicità della sua produzione, in applicazioni che includono funzioni catalitiche, magnetiche e strutturali.¹¹⁷

1.3.2 Bottom up.

L'approccio bottom up usa materie prime atomiche o molecolari come la sorgente del materiale che deve essere convertito chimicamente in più grandi nanoparticelle. Questo metodo ha il vantaggio di essere, potenzialmente, molto più controllabile dell'approccio top down. Mediante il controllo delle reazioni chimiche e dell'ambiente di crescita della nanoparticella, ci dovrebbe essere un effetto sulla dimensione, forma e composizione delle nanoparticelle. Per questa ragione nanoparticelle prodotte mediante tecnica bottom-up, basate e progettate chimicamente, sono normalmente viste essere di maggiore qualità ed avere un maggiore potenziale per l'uso in applicazioni avanzate. Ciò ha condotto allo sviluppo di una miriade di strategie generali di bottom up per la sintesi di nanoparticelle.

Molte di queste tecniche generali possono essere adattate a essere realizzate in gas, liquido, solido o anche in stati supercritici, da ciò l'applicabilità delle strategie bottom up ad un vasto range di prodotti finali. La maggior parte delle strategie di bottom up richiede appropriati complessi metallorganici o sali di metalli per essere usati come precursori chimici, i quali sono decomposti o ridotti in un modo controllato portando alla nucleazione ed alla crescita della particella. Una delle chiavi di differenza che può essere che può essere usata per sotto dividere queste strategie in differenti categorie è il metodo mediante il quale il precursore è decomposto o ridotto. Va oltre lo scopo di questa tesi quello di descrivere tutte le correnti ed i metodi di sintesi storica di bottom up di nanoparticelle, giacché esiste un grosso numero di variazioni. Invece, saranno descritti i più comuni metodi e dati gli esempi più rilevanti al fine di fornire un'adeguata panoramica.

1.3.3 Sintesi di soluzione.

Sintesi scientifiche di soluzioni di nanoparticelle può essere detto che siano partite con gli esperimenti iniziati da Michael Faraday sull'oro nel medio diciannovesimo secolo. Soluzioni di un intenso rosso di nanoparticelle di oro furono prodotte dalla riduzione dello ione cloroaurato $[\text{AuCl}_4]^-$ usando fosforo come agente riducente. Recentemente queste preparazioni sono state riprodotte, ed il diametro delle particelle è stato mostrato essere $\sim 3\text{-}30\text{ nm}$.³ Questo è un esempio di una riduzione chimica di un precursore metallico, il più comune metodo per la generazione di materiale formato da nanoparticelle. Altri metodi includono decomposizione termica e foto-riduzione di ioni metallici.¹¹⁸⁻¹²⁰

Rispetto a strade in cui il complesso organometallico del precursore o il sale metallico è ridotto chimicamente, questo può essere realizzato usando un solvente riducente come ad esempio un alcool come fatto pionieristicamente da Hirai e Toshima,¹²¹ usando un

agente riducente o altrimenti introdotto in un solvente non riducente.¹²² Ad esempio se consideriamo il caso dell'argento, la maggioranza dei più semplici approcci usati per la sintesi di nanoparticelle di argento sono basati sulla riduzione di nitrato d'argento mediante sodio boridruro¹²³ o sodio citrato.¹²⁴ L'idrogeno è stato usato in precedenza come conveniente ed effettivo agente riducente per la produzione di nanoparticelle di metallo nobile.¹²² In realtà Evanoff e Chumanov¹²⁵, hanno riportato uno schema sintetico di formazione di nanoparticelle di argento in soluzione acquosa usando l'idrogeno che agisce sull'Ag₂O disciolto. Altri, parecchio diversi, metodi di decomposizione delle specie precursore includono sintesi con microonde al plasma¹²⁶ (che agisce su AgCO₃) ed elettrolisi di sali metallici¹²⁷ (usando KNO₃ e AgNO₃). In molte strade di sintesi di nanoparticelle i precursori organometallici giocano un ruolo importante consentendo maggiore controllo attraverso un progetto fatto su misura,^{128,129} ovvero scegliendo appropriati ligandi, la solubilità e la percentuale di decomposizione del precursore possono essere modificate.

1.3.4 Deposizione chimica da vapore e deposizione fisica da vapore.

Questi metodi, nonostante consistano di diverse sottocategorie, riguardano la formazione di un solido da una deposizione controllata di specie gassose. Entrambi i processi sono comunemente usati, in special modo nell'industria elettronica, per rivestire materiali con film sottili, ma sono anche stati usati per produrre nanoparticelle. A causa della natura di questi processi le nanoparticelle sono generalmente depositate su un adeguato substrato, come per esempio un supporto inorganico, o con un polimero co-depositato.

La deposizione chimica da vapore (CVD) è un processo chimico usato per produrre materiali solidi altamente puri ed altamente performanti. In un processo di CVD tipico, il substrato è esposto a uno o più precursori volatili, che reagiscono e/o si

decompongono sulla superficie del substrato per produrre il deposito desiderato. Frequentemente, sono prodotti anche degli intermedi volatili, i quali sono rimossi mediante un flusso gassoso attraverso la camera di reazione. I precursori usati sono dei complessi organometallici volatili, simili a quelli che alle volte sono usati nella sintesi di nanoparticelle attraverso metodi in soluzione. Nella CVD, i precursori gassosi, spesso diluiti in portatori gassosi, sono portati nella camera di reazione a temperature circa pari a quella ambiente. Come essi vanno oltre o vengono in contatto con un substrato riscaldato, essi reagiscono o si decompongono formando una fase solida che si deposita sul substrato. Okumura ed altri hanno usato questa tecnica per creare nanoparticelle catalitiche di oro su substrati inorganici.¹³⁰

La deposizione fisica da vapore (PVD) è simile, ma permette ai films di nanocomposito di essere generati più semplicemente dai materiali/materiale puri destinati a creare le nanoparticelle/composito. Ciò è ottenuto mediante evaporazione termica (mediante un fascio elettronico o un riscaldamento resistivo) dei materiali di partenza per formare una fase vapore. Un carrier gassoso è quindi introdotto per trasportare il metallo evaporato lontano dal riscaldatore, verso l'estremo freddo del reattore. Come il vapore si raffredda, la nucleazione avviene ed il metallo si liquefa creando goccioline. Queste goccioline si scontrano, coalescono e solidificano in una maniera controllata attraverso il gradiente di temperatura, il tempo di permanenza e le percentuali di flusso gassoso impiegati durante la procedura. Questo metodo è preferibile alla CVD poiché non produce prodotti intermedi. L'ossigeno è frequentemente usato come gas trasportatore per produrre particelle di ossido di metallo.^{131,132}

Gli strati ottenuti mediante le tecniche di CVD e PVD sono generalmente spessi soltanto pochi micrometri e sono generalmente depositati a velocità abbastanza lente,

generalmente dell'ordine di poche centinaia di micrometri per ora. Questi processi però sarebbero difficili e costosi per usarli su larga scala.

1.3.5 Stabilizzazione.

Non importa come sono state create, ma le nanoparticelle richiedono una certa forma di stabilizzazione per prevenire fenomeni di coalescenza, agglomerazione o aggregazione che possono dannosamente influire sulle loro proprietà ed applicazioni. Le nanoparticelle di ossido di metallo sono più stabili, ma le nanoparticelle di metallo non protetto sono soggette a forti forze attrattive specialmente a basse distanze interparticellari. Le nanoparticelle sono attratte insieme mediante forze di van der Waals, e a causa del loro reticolo cristallino metallico, possono facilmente coalescere. Un metodo per stabilizzare le nanoparticelle è semplicemente di depositare, infondere o includere le nanoparticelle in un substrato solido/materiale ospite. Tale matrice deve, naturalmente, essere adatta per le applicazioni per cui sono progettate le nanoparticelle. Comunque, se le nanoparticelle sono richieste per sintesi o uso in soluzione, altre tecniche devono essere usate. Le due possibili strade per la stabilizzazione delle nanoparticelle in soluzione sono la stabilizzazione elettrostatica e la stabilizzazione sterica.

1.3.6 Stabilizzazione elettrostatica.

Questo metodo è spesso usato nelle strade più tradizionali di sintesi di nanoparticelle, specialmente per una ben controllata distribuzione di dimensione della particella. Ogni nanoparticella metallica è circondata da un doppio strato elettrico, che causa repulsione tra nanoparticelle vicine. Questo doppio strato elettrico si forma a causa dell'attrazione alla superficie delle nanoparticelle di ioni negativi presenti nella soluzione. Questi ioni negativi sono attratti dagli ioni metallici positivi alla superficie del reticolo metallico della nanoparticella. Ciò aiuta a stabilizzare e controllare la crescita della nanoparticella.

che si forma. Le specie ioniche negative possono essere prodotti intermedi dello stock di alimentazione del metallo (il sale metallico), dell'agente riducente, o soltanto specie presenti in soluzione. Questa repulsione di Coulomb tra le particelle, originata dal doppio strato elettrico formato dagli ioni adsorbiti sulla superficie delle particelle (per esempio sodio citrato) ed i corrispondenti controioni, è esemplificata da soluzioni colloidali d'oro preparate dalla riduzione di $[\text{AuCl}_4]^-$ con sodio citrato.¹²² Vedi la figura 10 per una schematica rappresentazione di questo processo.

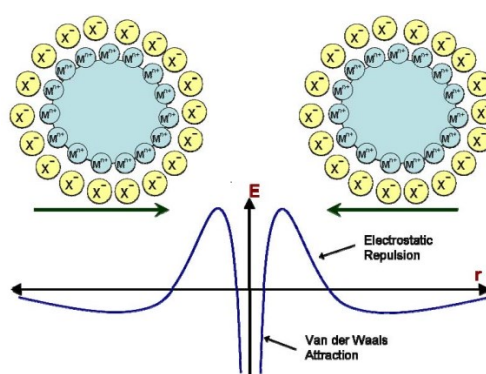


Figura 10 – Stabilizzazione elettrostatica di nanoparticelle metalliche. Le forze attrattive di van der Waals sono superate da forze repulsive elettrostatiche tra gli ioni adsorbiti e i controioni associati con una moderata separazione interparticellare.

1.3.7 Stabilizzazione sterica.

La stabilizzazione sterica è ottenuta dalla coordinazione di molecole con esigenze steriche come polimeri, surfattanti o ligandi che agiscono come schermi protettivi sulla superficie metallica. In questo caso, i nuclei nanometallici sono separati l'uno dall'altro e l'agglomerazione è prevenuta¹³³ (vedi figura 11). Ciò può accadere a causa della natura carente di elettroni della superficie metallica. Ioni metallici nel bulk del reticolo sono comunemente circondati da tutti i lati da elettroni delocalizzati nella struttura. Ciò lascia gli ioni metallici sulla superficie del reticolo, in special modo sulla superficie curvata di

una nanoparticella, relativamente carenti di elettroni. Di conseguenza è necessario per gli agenti protettivi sterici di avere gruppi elettronici donabili disponibili. Questi gruppi sono coordinati alla superficie della nanoparticella del metallo.

Le principali classi di gruppi protettivi sono : polimeri e copolimeri a blocchi, generalmente con P, N, O ed S donatori (ad esempio fosfani, ammine, esteri/eteri, tioesteri, tioli), o solventi come tetraidrofurano o metanolo che hanno gruppi ricchi in elettroni. L'agente sterico protettivo, per funzionare effettivamente, non deve soltanto essere attratto alla superficie della nanoparticella, ma anche essere adeguatamente solvatato dal fluido in dispersione.

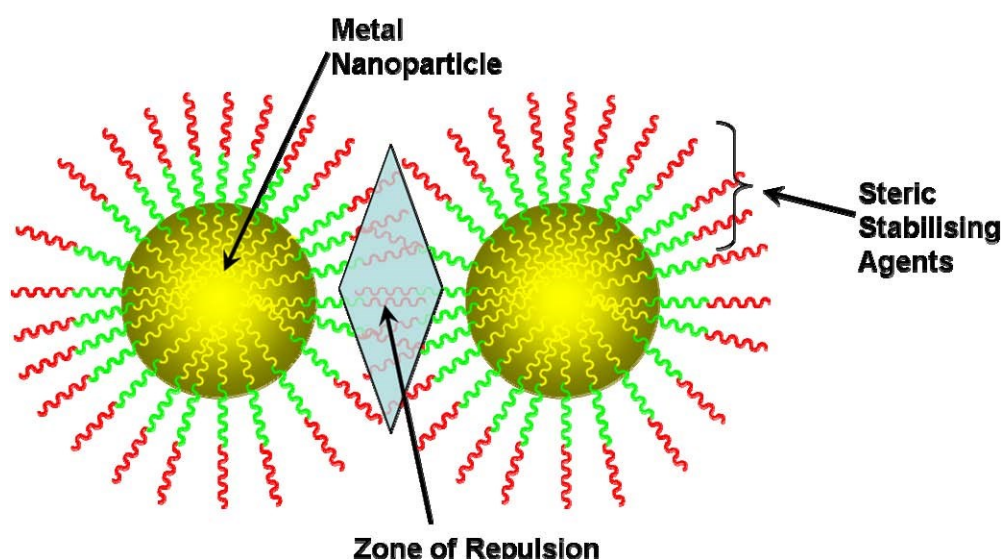


Figura 11 – Stabilizzazione sterica di nanoparticelle. Gli agenti stabilizzanti devono essere uniformi o devono essere composti da differenti segmenti che forniscono funzioni separate, ad esempio un segmento filico con la nanoparticella e un segmento filico col solvente.

1.4 Polimeri.

1.4.1 Definizione.

I Polimeri sono grandi molecole costituite da unità ripetitive. Essi sono sintetizzati a partire da semplici molecole di monomero. Questi monomeri diventano collegati insieme formando catene che crescono in dimensione partendo da dimeri e trimeri fino ad arrivare ad oligomeri ed eventualmente a polimeri con un peso molecolare al minimo di diverse migliaia di unità di massa atomica o maggiore. Cambiando la struttura dalla monomerica alla polimerica, la natura del materiale è fortemente alterata. Mentre la sostanza monomerica sarà stata naturalmente liquida o anche gassosa, essa diventerà un solido o come minimo un liquido viscoso, come polimero. Ciò perché le catene polimeriche diventano impigliate le une con le altre, le loro forze di attrazione molecolare le une con le altre sono fortemente aumentate, e la cinologia di movimento delle unità ripetitive è severamente ritardata.

E' utile descrivere qui alcune caratteristiche generali dei polimeri, come la cristallinità e la transizione vetrosa, come anche la loro storia ed importanza, brevemente. Alla produzione di compositi nanoparticella-polimero sarà anche dato uno sguardo generale in questa sezione, essendo tale argomento rilevante in tutte le parti di questo lavoro.

1.4.2 Cristallinità nei polimeri

Le lunghe catene che costituiscono la struttura dei polimeri esistono in uno di due possibili arrangiamenti :

- Amorfo – le catene formano un casualmente ordinato, caotico “caos” (come un piatto di spaghetti).
- Cristallino – le catene sono arrangiate in una maniera ordinata (come spaghetti in una confezione).

E' normale per questi arrangiamenti di coesistere nella massa di un polimero, con le proporzioni di ognuno dipendenti dal polimero in questione. Molti polimeri sono quindi descritti come semicristallini (Fig. 12).

La cristallinità rende un polimero più denso, più resistente ai solventi e più opaco (i cristalliti scatterano la luce). Le proprietà meccaniche di un polimero sono anche influenzate dalla sua cristallinità così come la posizione della sua temperatura di transizione vetrosa.

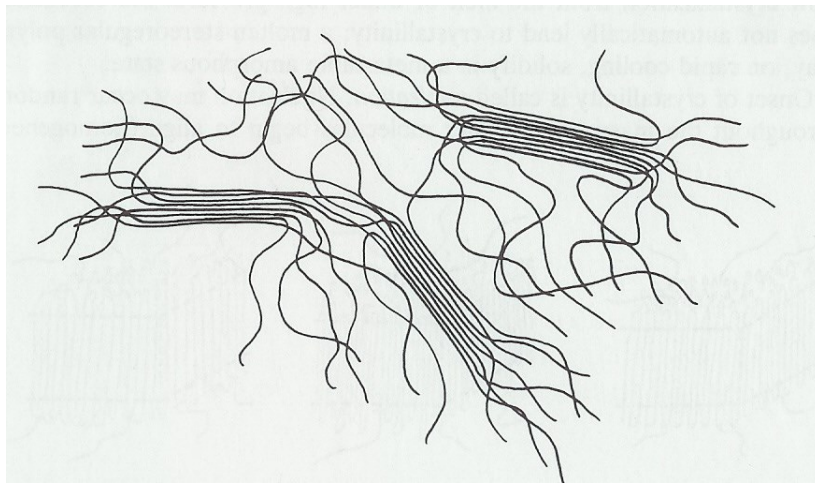


Figura 12 – Schema di un polimero semicristallino che mostra le cristalliti ordinate separate dalle zone amorfe.¹³⁴

Il polimetilmetacrilato (PMMA) fornisce un buon esempio per discutere su come la struttura delle catene individuali di un polimero possa determinare la cristallinità della sua struttura. Quindi che cosa è in questi polimeri che causa una siffatta differenza? Quando il PMMA ha una struttura atattica (Fig.13), la mancanza di ordine dei gruppi laterali evita che le catene siano capaci di impacchettarsi insieme effettivamente, portando ad un materiale disordinato ed amorfo. Il PMMA isotattico, invece, è completamente cristallino. La sua struttura ordinata consente alle catene polimeriche di impacchettarsi effettivamente insieme a formare i cristalliti.

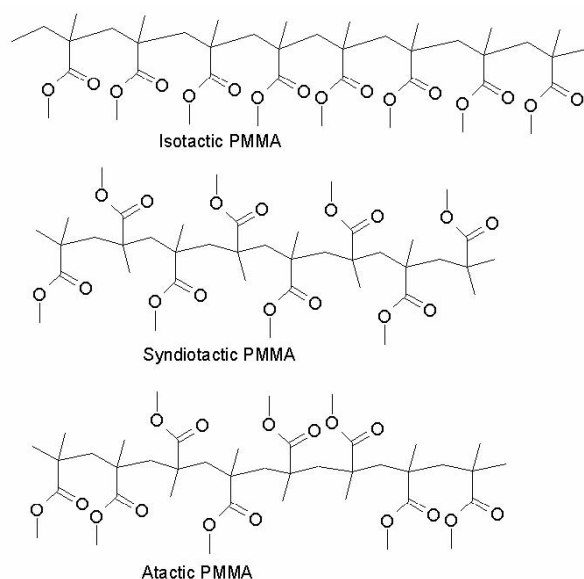


Figura 13 – Possibili tatticità del PMMA. A seconda della tatticità formata essa è regolata dal metodo di preparazione del polimero. Il meccanismo di polimerizzazione con radicale libero, comunemente usato, non permette un controllo della posizione che i gruppi laterali prendono, quindi produce PMMA atattico.

1.4.3 La transizione vetrosa ed il punto di fusione.

La transizione vetrosa ha luogo ad una specifica temperatura, T_g , che è differente per ogni polimero. Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa il polimero è duro e fragile (come un vetro), al di sopra è più morbido e più flessibile (come una gomma). Questa transizione vetrosa è sostanzialmente differente dalla fusione. La fusione (T_m) avviene nelle parte cristallina dei polimeri, quando le catene rigide nei cristalli si staccano, diventando un liquido disordinato. La transizione vetrosa è qualcosa di inerente alla sola regione amorfa. È quindi normale avere per i polimeri sia una T_g che una T_m se essi possiedono le parti amorfa e cristallina.

La posizione della T_g è veramente importante nell'ingegneria e nell'uso dei polimeri. Essa regola quanto facilmente essi sono processabili e per quale uso essi possono essere

posti. Se la T_g di un polimero è sopra o sotto la temperatura ambiente, o è prossima ad essa, influirà sui possibili usi finali del materiale.

Ma in cosa consiste esattamente questa transizione? Si riferisce all'ammontare di mobilità che le catene polimeriche posseggono. Al di sotto della T_g le catene hanno una relativamente piccola possibilità di movimento libero, ciò nonostante una buona quantità dei segmenti siano ancora in movimento ed in rotazione. Al di sopra della T_g le catene hanno guadagnato una maggiore mobilità, la loro accresciuta energia termica li pone in maggiore movimento, creando più volume libero per le catene polimeriche per scivolare vicino alle altre più facilmente. A causa di ciò, se una forza è applicata ad un polimero che si trova al di sopra della sua T_g le catene sono capaci di muoversi per ridurre lo stress, e il polimero si piega. Se una forza è applicata ad un polimero che è al di sotto della sua T_g le catene non sono capaci di muoversi in questo modo, e il polimero non resisterà alla forza, rompendosi.

1.4.4 Storia ed Importanza.

I polimeri sono esistiti nella forma naturale fin dalle origini degli organismi viventi, nella forma di DNA, RNA, proteine e polisaccaridi. Queste specie polimeriche giocano un ruolo importante nella la vita di tutte le piante e gli animali. Dai più antichi tempi che si ricordi, l'uomo ha sfruttato i polimeri naturalmente disponibili come materiali per fornire vestiario, protezione ed utensili.¹³⁵ Comunque, le origini dell'industria dei polimeri così come la intendiamo oggi sono abbastanza più recenti, generalmente si accetta che abbiano avuto inizio nei primi anni del diciannovesimo secolo quando importanti scoperte furono fatte riguardo la modificazione dei polimeri naturali.

Thomas Hancock, nel 1820, che la gomma naturale diventava più fluida e più facile a miscelare con additivi, se era soggetta a ripetute forze di forte torsione. Più tardi, nel

1839, Charles Goodyear notoriamente sviluppò il processo che divenne conosciuto come “vulcanizzazione”. Questo coinvolgeva gomma naturale riscaldata con zolfo per migliorare le sue proprietà elastiche. Il nitrato di cellulosa fu per primo preparato, nel 1846, da Christian Schönbein e trovò presto applicazione e manifattura commerciale come un esplosivo. Più tardi, nel 1892, il “processo viscoso” fu introdotto. Questo processo consisteva nel dissolvere e rifondere cellulosa per produrre fibre tessili viscose ed artificiali di rayon o film di chellophane.

Benché i summenzionati sviluppi segnarono sviluppi definitivi nella semi-sintesi di materiali fatti da polimeri naturali, c'era ancora troppo poca comprensione della struttura fondamentale delle sostanze polimeriche. Ciò iniziò a cambiare nel 1920 quando Herman Staudinger pubblicò un innovativo articolo dichiarando “nei grandi polimeri molte molecole singole sono tenute insieme dai normali legami di valenza. La tendenza a formare simili composti è osservata in particolare nella chimica organica a causa della speciale natura del carbonio.” Sfortunatamente questa idea, benché prese piede gradualmente, andò incontro a molte opposizioni iniziali. Il vincitore del premio Nobel Heinrich Wieland adesso scherzosamente confutò che “Non ci sono molecole organiche con un peso molecolare più grande di 5000.”¹³⁶ Nelle decadi successive come questa nuova scienza delle macromolecole emerse, un vasto numero di polimeri sintetici andò in una produzione commerciale per la prima volta. Questi polimeri, che includono il polistirene, poli (metilmetacrilato), nylon 6.6, polietilene, poli (vinilcloruro), siliconi, politetrafluoroetilene, e molti altri, ora formano la spina dorsale dell'industria dei polimeri.

Oggigiorno i polimeri sintetici hanno una considerevole importanza commerciale ed hanno iniziato ad essere parte integrante delle nostre vite quotidiane. Dagli iniziali sviluppi ad oggi, l'ampio respiro della scienza dei polimeri si è sempre più accresciuto,

e regolari sviluppi hanno continuato a stimolare sia il progresso scientifico che quello industriale. L'uso dei materiali polimerici si è rapidamente accresciuto anno dopo anno in molte applicazioni in cui i polimeri sono adattati a sostituire i materiali convenzionali come i metalli, il legno o fibre naturali. Il grado con cui le proprietà dei polimeri possono ora essere adattate e controllate mediante la modificazione della struttura, la miscelazione di polimeri, o la produzione di architetture uniche ha portato i materiali polimerici ad essere progettati per riempire nuovi e specifici ruoli che nessun altro materiale conosciuto potrebbe fornire. E' a causa di questa necessità per nuovi materiali funzionali che lo sviluppo di nuovi materiali polimerici è combinato con il campo emergente della nanotecnologia tramite l'incorporazione di nanomateriali nei polimeri per produrre materiali innovativi.

1.5 Nanocompositi metallo-polimero.

L'inclusione di metalli nanoscopici in matrici dielettriche rappresenta una soluzione a problemi di manipolazione e stabilizzazione. Per applicazioni funzionali di nanoparticelle, i polimeri sono particolarmente interessanti come fase che accetta le inclusioni poiché essi possono avere una varietà di caratteristiche : essi possono essere isolanti o conduttori elettrici e termici. Essi possono avere natura idrofobica o idrofilica, possono essere meccanicamente duri (plastiche) o morbidi (gomme) , e così via. Infine, l'inclusione in polimero è la via più facile e più conveniente per la stabilizzazione, il trattamento e l'applicazione di metalli nanostrutturati.⁴ Ciò ha alimentato la ricerca sulla preparazione dei nanocompositi metallo-polimero. Questi compositi più comunemente prendono la forma di film polimerici sottili o polveri, poiché questa normalmente è la più semplice struttura da preparare, ed anche buona per sfruttare le proprietà desiderate.

Le tecniche di preparazione possono essere classificate in metodi in situ e metodi ex situ. Nei metodi in situ il monomero è polimerizzato, con ioni metallici introdotti prima o dopo la polimerizzazione. Quindi gli ioni metallici nella matrice polimerica sono ridotti, chimicamente, termicamente o mediante irradiazione di UV per formare le nanoparticelle. Nel processo ex situ, le nanoparticelle metalliche sono prima sintetizzate, e la loro superficie è passivata organicamente. Le nanoparticelle che ne derivano sono quindi disperse in una soluzione polimerica o in un monomero liquido che è successivamente polimerizzato. Una descrizione più dettagliata di alcune di queste tecniche viene di seguito.

1.5.1 Sintesi ex situ.

Le nanoparticelle metalliche sono preparate preventivamente, tradizionalmente mediante la precipitazione controllata e la concomitante stabilizzazione dei colloidali incipienti. Ciò può essere fatto mediante la riduzione di un sale metallico in un appropriato solvente ^{4,137-139} spesso contenente un polimero stabilizzante.^{4,100,133,140} Alternativamente, può essere preparato a partire da micelle controllate, micelle inverse, o reazione di micro-emulsione.^{4,138,141-144} Le particelle prodotte con questi metodi sono spesso modificate in superficie per prevenire l'aggregazione, entrambe covalentemente con legami metallo-tiolo¹⁴⁵ o con il rivestimento di un opportuno contenitore polimerico.¹³⁸ Queste particelle quindi hanno bisogno di essere introdotte nei polimeri. Ciò è realizzato con una miscelazione di una soluzione del polimero, o monomero, che può essere sottoposta a spin casting, etc., in accordo con le tecniche di processo standard dei polimeri.^{4,102} Tuttavia, questo metodo è limitato da problemi di dispersione. E' necessario modificare la superficie delle particelle, perciò alterando le loro proprietà, al fine di disperderle. Persino con questo passaggio risulta difficile produrre compositi

ben dispersi, ed un certo grado di aggregazione rimane. Pure, questa strada è limitata a sistemi polimero-particella-solvente compatibili.

1.5.2 Sintesi in situ.

I metodi in situ che sono stati usati per la manifattura dei compositi di nanoparticelle metalliche in polimero consistono di abbastanza svariate tecniche. I metodi in situ, sebbene spesso meno semplici e lineari di quelli ex situ, sono comunemente considerati di produrre materiali nanocompositi di migliore qualità e più controllati. Segue una panoramica dei più significativi metodi .

1.5.2.1 Decomposizione termica di precursori metallici aggiunti al polimero.

Questo rappresenta il metodo esistente più adatto per la produzione in larga scala.⁴ Un certo numero di precursori organici sono stati studiati per questa applicazione,¹⁴⁶ ma non hanno mostrato completamente un comportamento soddisfacente. Comunque è stato scoperto che i mercaptidi omolettici ($M_x(SR)_y$) sono efficaci nella produzione dei nanocompositi metallo-polimero.¹⁴⁷ Successivamente, vista l'importanza di tale classe di precursori solfo-organici, in questo lavoro verrà dedicata una sezione specifica di approfondimento su di essi nel secondo capitolo. I mercaptidi dei metalli di transizione sono sali organici covalenti con una alta compatibilità con la maggior parte dei polimeri idrofobici. Il mercaptide è disperso in polimero e il polimero è quindi riscaldato a 110-180°C per decomporre il mercaptide. Ciò produce nanoparticelle di metallo zero-valente o di solfuro metallico, in dipendenza dal metallo e dalle condizioni. La letteratura riporta anche che simili compositi di interesse sono preparati mediante l'inclusione di nitrati metallici (ad esempio, $AgNO_3$)¹⁴⁸⁻¹⁵⁰ e sali di metalli (ad esempio, $HAuCl_4$).¹⁵¹ In questi metodi i sottoprodotti organici sono lasciati intrappolati nel polimero, e la riduzione del metallo causa danneggiamento al substrato mediante estrazione

elettronica. Con alcuni nanocompositi prodotti mediante questo metodo, i precursori devono essere inclusi prima che ad esso sia fatto il casting per portarlo in fase solida.

1.5.2.2 Impianto ionico.

Un fascio ionico (ad esempio, Ag^+) del range energetico di 30-150 keV è diretto sulla superficie del campione di polimero. Come gli ioni entrano nella matrice, avvengono collisioni nucleari, spostando atomi nella matrice del polimero e rompendo qualcuno dei suoi legami chimici. Insieme a ciò, gli atomi bersaglio effettivamente perdono elettroni e gli ioni impiantati M^+ deionizzano con la formazione di atomi di metallo neutro (M^0). È possibile in principio per atomi metallici di combinarsi con radicali organici e ioni polimerici. Comunque, a causa della notevole differenza in energia libera di Gibbs tra gli atomi metallici e gli atomi del polimero, il legame metallo-metallo è energeticamente più favorito.⁴ Nonostante offra un buon controllo della dimensione della particella e della dispersione, questo metodo è limitato all'impregnazione di pochi micrometri delle superficie. Inoltre, può portare alla formazione di gusci carboniosi attorno alle nanoparticelle metalliche. Tuttavia, è stato usato per la sintesi effettiva di materiali nanocompositi metallo-polimero inclusi PMMA-Ag.^{152,153}

1.5.2.3 Deposizione chimica da vapore (CVD) e deposizione fisica da vapore(PVD).

Questi metodi sono stati descritti precedentemente in termini della sintesi di nanoparticelle di metallo mediante deposizione su substrati esistenti. Comunque, essi possono anche essere usati per la sintesi simultanea di nanoparticelle metalliche e substrato polimerico. Ciò sintetizza le nanoparticelle all'interno del substrato polimerico con un buon grado di controllo sulla struttura del composito prodotto. Controllando i flussi dei due stock di alimentazione, il nanocomposito può essere realizzato continuo, sfumato o a strati, ect. I monomeri, spesso nella forma di plasma monomerico ionizzato, e complessi organometallici sono usati insieme come i precursori per reagire e formare

un nanocomposito polimerico. La tecnica PVD è simile, ma permette ai films di nanocomposito di essere generati più semplicemente facendo evaporare termicamente il polimero puro ed il metallo destinati a creare il composito.

CAPITOLO 2 : Classi di Precursori per la Sintesi delle Nanostrutture e dei Nanocompositi Metallo-Polimero.

2.1 Introduzione.

In questo capitolo sono state analizzate le classi di precursori, utilizzate in questo lavoro di tesi per la sintesi in situ delle nanostrutture semiconduttive e dei nanocompositi metallici in polimero. Esse sono state sostanzialmente tre:

- Sali clorurati di Au.
- Acetilacetoni.
- Mercaptidi a partire da tioli.

Ognuna di queste classi di precursori, come vedremo in dettaglio in seguito, ha generato, a causa del trattamento di decomposizione termica controllata e con opportuna metodica, delle nanoparticelle in polimero. Ovviamente la prima classe è la più semplice in quanto non presenta alcuna fase intermedia reattiva di preparazione ma con un semplice metodo in situ di decomposizione termica, opportunamente calibrata, permette di realizzare nanocompositi di oro all'interno di matrici polimeriche opportune, partendo da semplici sali clorurati d'oro commerciali ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), non garantendo però l'omogeneità morfologica e di dimensione delle nanoparticelle metalliche, infatti con tale classe si ottengono soltanto dei nanocristalli inglobati in polimero di morfologia non regolare.

Anche a tale logica di sintesi corrisponde la seconda classe di precursori che partendo da composti commerciali, ha permesso di generare in polimero nanoparticelle metalliche abbastanza controllate in forma e dimensioni, con simile metodica in situ di

decomposizione termica dei precursori. In tal caso l'attenzione è stata posta sulla sottoclasse degli acetilacetoni di Ag e quindi sui relativi nanocompositi di Ag in polimero. Questo per un motivo funzionale in quanto l'acetilacetato di Ag ed i suoi derivati, sono tra i pochi che si decompongono a temperature compatibili con le temperature di processabilità della maggior parte dei polimeri idrofobici commerciali ed inoltre presentano discreta solubilità in mezzi polari, oltre che per l'interesse applicativo delle proprietà funzionali delle nanoparticelle di Argento in polimero. Si è passati dall'utilizzo in primis dell'acetilacetato di argento, come precursore delle nanoparticelle in polimero, avente però il limite della bassa solubilità nella fase polimerica stessa, all'utilizzo successivo del ciclooctadiene esafluoro acetilacetato di Ag che non ha manifestato i limiti precedenti di solubilità.

L'ultima classe, quella dei mercaptidi, è indubbiamente la più complessa, in quanto per generare nanoparticelle inglobate in polimero o nanostrutture semiconduttive, si deve necessariamente passare per la sintesi chimica di tali composti partendo da tioli e sali metallici, non essendo essi commercialmente disponibili, essa è però quella che garantisce per così dire una metodica "più precisa" di ottenimento di nanostrutture e/o nanocompositi metallici in polimero di dimensioni minori (clusters) e morfologia più controllate rispetto a quelli ottenuti con le altre due classi di precursori, tutto ciò in virtù quindi dell'elemento esclusivo e caratterizzante presente solo nella sintesi dei mercaptidi, ovvero del tiolo, che funge da agente cappante o protettivo rispetto al blocco della crescita e/o coalescenza delle nanoparticelle che si generano in seguito alla decomposizione termica dello stesso in polimero. Un'ulteriore considerazione, che palesemente, viene da condurre, quindi è che tale funzione cappante, laddove presente solo relativamente al gruppo laterale del polimero utilizzato ed in assenza di tiolo, rispetto alla crescita delle nanoparticelle, non è sufficiente ad ottenere una morfologia

ed una distribuzione di dimensione abbastanza stretta delle nanoparticelle nella matrice polimerica, in seguito ai processi di decomposizione termica dei precursori stessi.

Per quanto concerne la matrice polimerica utilizzata per la sintesi del nanocomposito la scelta è caduta sul Polistirene (PS) (Fig. 14).

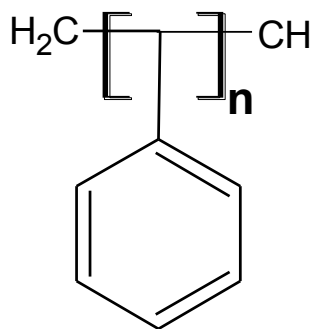


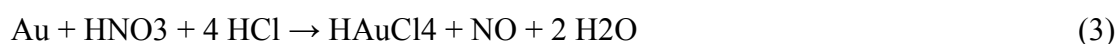
Figura 14 - Formula Polistirene (PS).

Tale polimero amorfo e apolare è risultato utile allo nostro scopo sia perché è risultato essere stabile alle temperature di degradazione dei precursori utilizzati sia per le sue ottime proprietà ottiche e la sua facile lavorabilità.

2.2 Sali clorurati di Au.

L'unico sale che si è considerato in questo lavoro di tesi, per la sintesi in situ di nanocompositi metallici in polimero, è stato l'acido tetracloroaurico triidrato $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, per motivi derivanti da considerazioni inerenti alle temperature di decomposizione dello stesso; esso infatti è l'unico sale metallico risultato essere direttamente decomponibile in polimero, con temperature simili a quelle di processo del polistirene (non superiori ai 250°C).

Tale sale è prodotto mediante dissoluzione di oro metallico in acqua regia (miscela concentrata di acido nitrico ed idroclorico) seguito da un'attenta evaporazione della soluzione, così come descritto nell'equazione :



Tale composto dell'oro è poco solubile in acqua e solventi polari, ma lo è invece in quelli apolari, sicché può essere utilizzato per preparare soluzioni solide con il polistirene, usando il cloroformio come solvente.

I nanocompositi generati dalla decomposizione termica di tale sale di oro in polimero, sono estremamente facili da ottenere, in quanto non si deve passare attraverso una sintesi iniziale del precursore di oro, ma al contempo non hanno caratteristiche di totale ed efficace controllo della dimensione e delle struttura delle nanoparticelle metalliche generate in polimero, così come evidente dalla considerazioni sulla sintesi e sulle caratterizzazione in relazione alle proprietà funzionali, effettuate nei successivi capitoli di questo lavoro.

2.3 Acetilacetoni.

Le proprietà meccaniche e chimico-fisiche dei polimeri possono essere ampiamente modificate disperdendo in essi delle cariche inorganiche e realizzando in tal modo dei sistemi compositi discontinui. L'introduzione nel polimero di una carica di dimensioni nanoscopiche non consente soltanto una maggiore uniformità delle proprietà conferite dalla carica, ma permette anche la trasparenza del materiale, se trattasi di plastica ottica, e l'accesso a nuove caratteristiche chimico-fisiche che emergono in un solido soltanto quando questo è ridotto a dimensioni nanometriche a causa di fenomeni di superficie e/o di confinamento elettronico (es. risonanza di plasma, superparamagnetismo, ecc.).

Una fase inorganica (metallo, ossido metallico, solfuro metallico, ecc.) finemente suddivisa (submicronica o nanoscopica) può essere uniformemente generata all'interno di una matrice polimerica aggiungendo ad essa durante la sua lavorazione a caldo un precursore organometallico termolabile. Le caratteristiche che si richiedono per il precursore organometallico sono: (i) una elevata solubilità nel polimero, (ii) termolisi a temperature prossime a quelle di processing o comunque compatibili con la stabilità termica del polimero (150-200°C), (iii) generazione di un sottoprodotto organico volatile che venga completamente eliminato nel corso del processo e infine (iv) ridotta tensione di vapore del precursore che deve decomporsi in fase solida o liquida, ma non allo stato gassoso. Poche classi di composti organometallici possono soddisfare sufficientemente tutte queste caratteristiche e risultare anche non tossici e abbastanza stabili all'aria da poter essere maneggiati senza particolari precauzioni. Sono stati ampiamente sperimentati a questo proposito i mercaptidi metallici^{147,154-157} (composti di formula $Me-SR$, dove tipicamente Me è tipicamente un metallo di transizione e R è un residuo normal-alchilico, $-C_nH_{2n+1}$), tuttavia questi composti solfororganici sono adatti

quasi esclusivamente per la generazione di metalli nobili, semimetalli e solfuri metallici in forma nanoscopica. Estremamente utili per le applicazioni tecnologiche sono i nanocompositi in cui un ossido metallico è finemente disperso in un polimero (per esempio, un ossido metallico magnetico come Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , ecc. oppure un ossido metallico altamente igroscopico adatto ad applicazioni Getter come BaO , CaO , ecc. oppure un ossido semiconduttore fluorescente come CdO , ZnO , SnO , ecc.) e quelli in cui la fase metallica (es. un metallo nobile) non è passivata dal tiolo (questa caratteristica è importante ad esempio per applicazioni come membrane catalitiche, materiali per l'accumulo di idrogeno, materiali per elettrocatalisi, ecc.). A tale proposito altre tipologie di precursori alternativi ai mercaptidi risultano necessarie. L'utilizzo di metallo-carbonili ($\text{Me}(\text{CO})_x$), cupferronati ($[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO})\text{NO}]_x\text{Me}$), alogenuri metallici (MeX_n) come precursori di tali dispersioni polimeriche è proponibile, ma presenta numerose difficoltà pratiche che ne limitano l'utilizzo (vedi Tabella I).

Composto	Inconvenienti
Metallo carbonili	<ul style="list-style-type: none"> - molto tossici; - molto volatili; - non generano il capping agent; - sottoprodotto tossico (CO)
Cupferronati	<ul style="list-style-type: none"> - altamente cancerogeni;
Alogenuri metallici	<ul style="list-style-type: none"> - si decompongono solo ad elevate temperature (eccetto AuCl_3), - poco solubili in polimeri apolari - non generano il capping agent

Tabella I – Alcune tipologie di precursori di fasi metalliche e ceramiche.

Va anche evidenziato che nell'ambito della preparazione di nanocompositi polimerici l'impiego di matrici poliolefiniche (es. polietilene, polipropilene, ecc.) costituisce la situazione più complicata principalmente per la difficoltà di trovare precursori organometallici solubili in questi polimeri. L'interazione di non legame che si stabilisce tra le catene poliolefiniche consiste essenzialmente in blande interazioni di Van der Waals in quanto, per ragioni di simmetria, il momento di dipolo elettrico totale dei segmenti macromolecolari risulta pressoché nullo. Pertanto, una specie chimica a basso peso molecolare per essere solubile in un mezzo poliolefinico deve poter stabilire interazioni di Van der Waals con le catene macromolecolari. Pochissimi sali organici e composti organometallici termolabili posseggono una natura talmente apolare da

risultare affini alle poliolefine e quindi poter essere disciolti in esse in discreto ammontare. Una classe di materiali che presenta tutti i requisiti per essere utilizzata come precursore per la generazione anche in poliolefine di particelle di ossido metallico e di metallo nobile è rappresentata dagli acetilacetoni (acac).

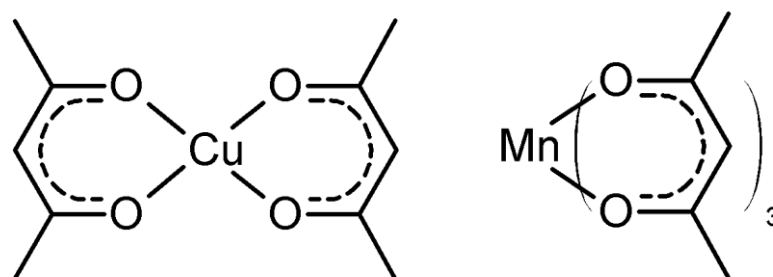


Figura 15 – Struttura chimica di un bis- e un tris-acetilacetato.

Gli acetilacetoni sono dei complessi dell'anione acetilacetato (cioè $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{CH}^-$) con ioni di metalli di transizione. Sono noti complessi sia bis che tris di questo tipo (cioè complessi rispettivamente con formula $\text{Me}(\text{acac})_2$ e $\text{Me}(\text{acac})_3$), che risultano specie completamente apolari e quindi in grado di interagire attraverso interazioni di non legame del tutto analoghe a quelle in giuoco nei polimeri poliolefinici. Questi composti possono pertanto essere introdotti nelle poliolefine e in altri polimeri apolari anche in elevate concentrazioni portando all'ottenimento di perfette soluzioni solide.

Va a questo punto osservato che gli acetilacetoni sono composti termolabili il cui uso come precursori di fasi inorganiche (metalli nobili e ossidi metallici) risulta ampiamente sperimentato, come documentato in letteratura.¹⁵⁷⁻¹⁶⁰ Gli acetilacetoni vengono utilizzati specialmente come precursori per la formazione di ossidi mediante

deposizione chimica da fase vapore (CVD) e crescita epitassiale di strati atomici (ALE). Gli acetilacetoni dei metalli di transizione (I, II e III serie) sono abbastanza volatili e quindi spesso si decompongono in fase vapore, tuttavia i loro nanocompositi sono egualmente ottenibili con questa tecnica grazie alla difficoltà con cui il composto si allontana dalla matrice polimerica durante il trattamento termico (elevata affinità e scarsa diffusività) specialmente quando il polimero è a temperature inferiori al valore di T_g o poco al disopra.

Siccome un numero molto elevato di acetilacetoni sono stati sintetizzati (si ottengono semplicemente trattando una soluzione acquosa del sale con acetilacetone in ambiente alcalino) e risultano attualmente disponibili in commercio (ad esempio molti sono forniti dalla Aldrich), l'utilizzo di questa classe di precursori rappresenta un approccio praticamente universale per la preparazione di nanocompositi polimerici. In particolare, due principali tipi di materiali sono ottenibili: (i) nanocompositi metallo-nobile/polimero utilizzando acetilacetoni di elementi nobili della seconda e terza serie di transizione e (ii) nanocompositi ossido-metallico/polimero, utilizzando composti dei metalli di transizione non nobili e quelli dei metalli alcalini, alcalino-terrosi e terrosi. Le proprietà funzionali dei materiali prodotti dipenderanno ovviamente dalla tipologia di carica generata nella matrice polimerica a partire dall'acetilacetato e ad esempio potranno essere materiali plasto-magnetici se una fase magnetica (es. Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ecc.) sarà stata generata nel polimero, materiali con caratteristiche Getter per acqua se nel polimero è stato prodotto ad esempio BaO , CaO , ecc., plastiche luminescenti e trasparenti ad esempio con nanofasi di CdO , ZnO , ecc., materiali in grado di assorbire idrogeno se Pd è stato generato in una poliolefina, membrane polimeriche catalitiche a base di Pt , ecc.

E' interessante osservare come la maggior parte di questi composti non presentano particolari rischi per la salute (la maggior parte degli acetilacetoni risultano solo lievemente irritanti) ed inoltre la loro decomposizione termica porta esclusivamente alla formazione di anidride carbonica ed acqua come sottoprodotti.

La preparazione dei nanocompositi polimerici a partire dal precursore di acetilacetato prevede due fasi: la prima consiste nel realizzare la soluzione solida di acetilacetato in polimero (oppure una blend polimero/acac) e la seconda nel trattamento termico di questa soluzione solida richiesto per determinare la decomposizione delle molecole di precursore con conseguente formazione della fase inorganica. In particolare, il sistema precursore Me(acac)_2 /polimero può essere preparato sia disciogliendo il polimero termoplastico e l'acetilacetato in un adatto solvente che viene poi rimosso per evaporazione in aria a temperatura ambiente (casting da soluzione) o anche disciogliendo l'acetilacetato nel monomero che viene successivamente polimerizzato. In particolare, il blending per via umida dell'acetilacetato col polimero risulta un'operazione abbastanza semplice in quanto gli acetilacetati si disciolgono a temperatura ambiente in tutti i comuni solventi organici (es. MEK, acetone, cloroformio, acetonitrile, THF, ecc.), la solubilità è molto limitata solo con gli alcoli e negli idrocarburi sono praticamente insolubili. Per una produzione massiva del materiale nanocomposito è possibile anche procedere aggiungendo l'acetilacetato al fuso polimerico all'interno di un miscelatore e portando successivamente il sistema ad un valore di temperatura a cui il composto metallico può decomporsi per generare unità di ossido o atomi metallici che successivamente producono per clustering la fase inorganica finemente dispersa. Siccome dalla decomposizione termica dell'acetilacetato si generano molecole piccole volatili (H_2O , CO_2) quando il

processo è condotto in soluzione polimerica si osserva una schiumatura del materiale per tutta la durata della decomposizione del precursore.

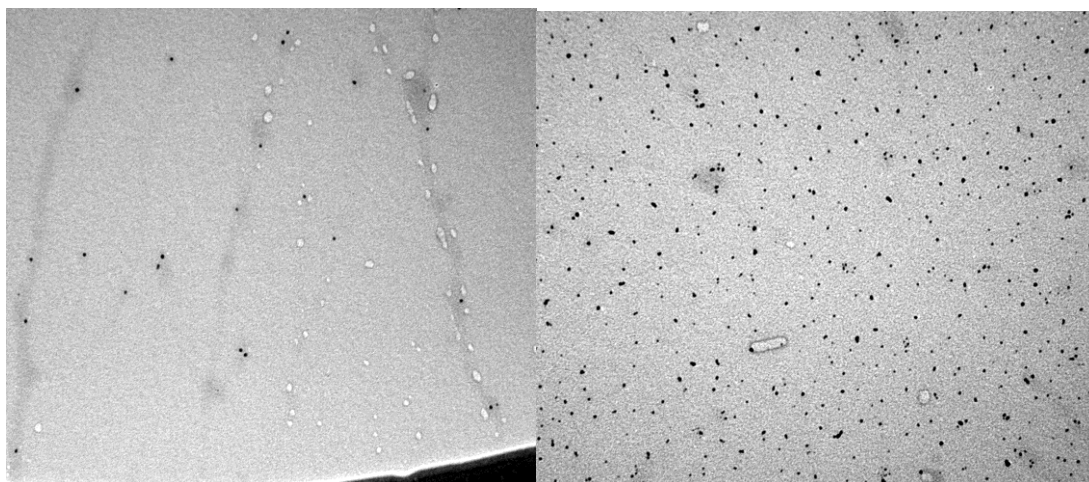
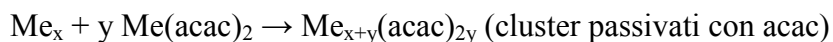


Figura 16 – Nanoparticelle di platino (a destra) e palladio (a sinistra) disperse in polistirene amorfo, ottenute per decomposizione termica dei rispettivi acetilacetoni (X160.000).

Come si vede in Figura 16 la fase inorganica (nanoparticelle di Pt e Pd) viene prodotta sempre con dimensioni nanoscopiche e risulta uniformemente dispersa nella matrice di polistirene amorfo. Probabilmente la scarsa mobilità dei cluster metallici nella matrice polimerica riduce la possibilità di formazione di aggregati, mentre il basso valore di diffusività delle specie atomiche e molecolari e l'elevata temperatura in giuoco rispettivamente riducono la velocità di crescita dei cluster (fin quasi ad annullarla) e aumentano significativamente la velocità di nucleazione portando come risultato all'ottenimento di una fase nanoscopica non aggregata. La dimensione media delle particelle risulta di circa 4nm per il palladio e di circa 3nm per il platino. Anche con altri acetilacetoni la fase inorganica è sempre prodotta in forma di particelle sferiche non aggregate di dimensione nanoscopica (meno di dieci nanometri). E' probabile che l'acetilacetato presente nel sistema svolga la funzione di agente protettivo per le

particelle in crescita prevenendone l'aggregazione e determinando l'istaurarsi di un meccanismo di crescita per addizione successiva di atomi.



La preparazione dei nanocompositi per decomposizione termica di precursori organometallici disciolti in polimero richiede uno studio preliminare della termolisi del precursore puro mediante analisi termica e diffrazione a raggi X. L'analisi termica è necessaria perché fornisce le caratteristiche principali del processo di termolisi mentre la diffrazione consente di stabilire la natura del prodotto di decomposizione. In particolare, sarebbe auspicabile che la decomposizione termica del composto precursore (l'acetilacetato) avvenisse ad un valore di temperatura a cui esso è ancora in fase solida o liquida, in quanto una decomposizione a temperature a cui il composto è in fase vapore comporterebbe una significativa perdita di materiale prima del suo processo di decomposizione. L'analisi termogravimetrica (TGA) consente di stabilire se la decomposizione termica del precursore è accompagnata o meno da perdita di materiale per evaporazione. Infatti, se la perdita in peso durante la decomposizione del precursore corrisponde esattamente al contenuto di metallo nel composto (o del suo ossido per gli acetilacetati che producono ossido metallico), allora il processo di evaporazione non è avvenuto in maniera significativa. Tuttavia, l'analisi termogravimetrica condotta su acetilacetati di metalli nobili del secondo e terzo gruppo mostra che la perdita di peso del composto per evaporazione che precede il processo di decomposizione termica non è mai trascurabile (vedi Figura 17). L'analisi TGA fornisce pure la temperatura di decomposizione termica del precursore, che risulta spesso inferiore al limite di stabilità degli ordinari polimeri, e dà un'idea della cinetica di decomposizione del materiale e quindi del tempo richiesto per la completa conversione del precursore nella fase inorganica (ossido metallico o metallo nobile). Ad esempio, per i composti $\text{Pt}(\text{acac})_2$ e

$\text{Pd}(\text{acac})_2$ il processo avviene poco oltre i 200°C (e quindi ad una temperatura compatibile con la stabilità termica del polistirene amorfo) ed è abbastanza rapido (quindi il riscaldamento richiede solo pochi minuti per la completa conversione del precursore).

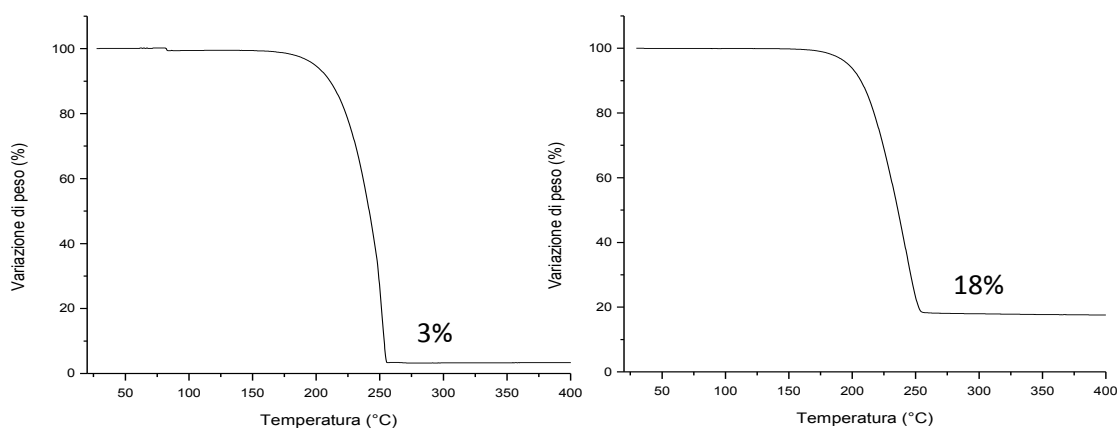


Figura 17 – Analisi termogravimetrica (TGA) dei composti: $\text{Pt}(\text{acac})_2$ (a sinistra) e $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (a destra). Come visibile il peso residuo è di molto inferiore al contenuto di metallo nel composto, evidenziando quindi una significativa evaporazione del materiale.

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) può completare l'informazione fornita dall'indagine termogravimetrica. In particolare, in un termogramma DSC una transizione di fase tipo fusione o evaporazione si evidenzia con un segnale endotermico, mentre una decomposizione fornisce spesso un segnale esotermico, pertanto sovrapponendo un termogramma DSC al segnale TGA diviene possibile: (i) stabilire se vi sono transizioni di fase prima della decomposizione termica del composto e (ii) confermare che la perdita di peso è da attribuire alla decomposizione esotermica del composto (sovrapposizione dei segnali). Questa analisi termica preliminare condotta sull'acetilacetato puro risulta di estrema importanza per stabilire la possibilità di preparare il nanocomposito per decomposizione in situ del acetilacatonato e scegliere

quindi le condizioni sperimentali in cui far avvenire il trattamento termico (temperatura e tempo di trattamento).

Pure importante è verificare la natura del prodotto inorganico generato dalla decomposizione termica dell'acetilacetato (che può essere un metallo oppure un ossido metallico), questa cosa può essere fatta semplicemente mediante diffrazione a raggi X (Large-Angle Powder Diffraction, XRD). La decomposizione termica del precursore avviene nella matrice polimerica in maniera del tutto analoga a come si compie nel precursore puro, cambia solo lo stato di suddivisione del materiale che risulterà iperfina quando generato in polimero. Pertanto questo tipo di indagine può essere condotta sul prodotto della decomposizione del materiale puro così come su quello ottenuto dalla decomposizione in polimero.

Nei capitoli successivi, di questo lavoro di tesi, relativi alla parte sperimentale, sono state condotte, le indagini relative ai precursori di acetilacetati scelti, per opportunità di compatibilità di temperature di processo con quelle del polimero e per la loro solubilità in esso :

Acetilacetato di Argento (Agacac)

Cicloottadiene Esafluoroacetilacetato di Ag [Ag(hfac)(COD)]

Sono stati, inoltre, esaminati la sintesi e la funzionalizzazione di nanocompositi di Ag in polimero partendo dalla decomposizione termica di tali composti.

2.4 Mercaptidi.

2.4.1 Tioli e alcoli.

I mercaptani, o tioli o tioalcoli, sono composti organici assimilabili agli alcoli in cui l'atomo di ossigeno è stato sostituito da un atomo di zolfo, aventi quindi formula generale R-SH.

I Mercaptani o Tioli, sono spesso chiamati come gli analoghi sulfurei degli alcoli; ed, effettivamente, ci sono molte similitudini nelle proprietà chimiche e fisiche. Ci sono però, anche, alcune differenze rilevanti. La sostituzione dell'ossigeno con il più grosso atomo di zolfo si risolve in un legame più debole mediante ponti ad idrogeno tra le molecole. Questa debole attrazione intermolecolare si riflette in più bassi punti di ebollizione per i tioli corrispondenti, almeno fino agli omologhi con 6 atomi di carbonio, dopo di che i loro punti di ebollizione diventano strettamente simili, a causa dell'influenza relativamente minore del gruppo funzionale, come mostrato in tabella II. La forza del legame tra l'idrogeno ed il più grande atomo di zolfo è più debole nel caso dei tioli (RSH) rispetto alla forza del legame ossigeno-idrogeno negli alcoli (ROH). Da cui risulta che i tioli sono maggiormente reattivi, più fortemente ionizzati ($\text{RSH} \rightarrow \text{H}^+\text{RS}^-$) e maggiormente acidi rispetto agli alcoli. I tioli possono essere separati dagli alcoli mediante estrazione caustica. I tioli, fino a circa 6 atomi di carbonio (C_6), possono essere facilmente estratti dagli idrocarburi come nafta, isoottano e benzene. Sopra i 6 atomi di carbonio (C_6), comunque, essi diventano insufficientemente solubili in soluzioni acquose caustiche per permettere delle efficienti estrazioni. Ciò è importante da ricordare quando si cerca di isolare i tioli maggiori dai solventi organici in laboratorio.

Come gli alcoli, i tioli reagiscono con gli acidi carbossilici per formare gli esteri, in

questo caso chiamati “tiolesteri”, RCSR' . Nello stesso modo, essi reagiscono con le aldeidi ed i chetoni per formare gli acetali ed i chetali, in questo caso chiamati “mercaptali”, $\text{RCH}(\text{SR}')_2$ e “mercaptoli”, $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}(\text{SR}')_2$. Diversamente dagli alcoli, che sotto ossidazione producono aldeidi o chetoni, i tioli sono invece estremamente ossidati

con facilità a disolfidi, RSSR , e sotto più vigorose condizioni a tiosulfinati, $\text{RSSR}=\text{O}$,

tiosulfonati, $\text{RSSR}(\text{O})_2$ ed alla fine, in presenza di acqua, ad acidi sulfinici e sulfonici



Le solubilità in acqua dei tioli sono considerate più basse di quelle dei corrispondenti alcoli (vedi tabella III).

C_x	TIOLO	ALCOOL
METIL	5.96	64.5
ETIL	34.7	78.3
N-PROPIL	67.5	97.2
ISO-PROPIL	52.9	82.3
N-BUTIL	98.0	117.7
N-PENTIL	126.5	137.9
N-ESIL	151.5	156.5
N-OCTIL	199.1	194.7

Tabella II - Punti di ebollizione dei tioli e degli alcoli (°C).

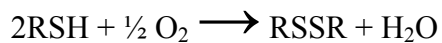
C_x	TIOLO	ALCOOL
METIL	23.30	∞
ETIL	6.76	∞
N-PROPIL	1.96	∞
N-BUTIL	0.57	9.0 ^(15°C)
N-ESIL	0.047	- -
N-OCTIL	0.004	0.054

Tabella III - Solubilità in acqua dei tioli e degli alcoli (g/l a 20°C).

2.4.2 Ossidazione.

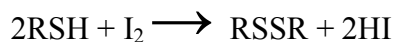
L'ossidazione dei tioli a disolfuri è una delle più facili reazioni della chimica organica.

Ad una prolungata esposizione all'aria, i tioli vengono contaminati da una svariata percentuale dei corrispondenti disolfuri. I tioli primari si ossidano più facilmente di quelli secondari; i tioli terziari si ossidano il meno facilmente.



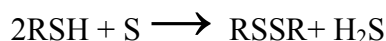
L'ossidazione è fortemente accelerata da un mezzo alcalino.

Il più blando degli agenti ossidanti ha un effetto su questa reazione. Lo iodio convertirà quantitativamente i tioli nei loro disolfuri. Poiché un'eccessiva ossidazione non avviene in questo caso, lo iodio può essere usato per la determinazione quantitativa dei tioli.



Sotto le opportune blande condizioni, il cloro può essere usato, ma l'eccessiva ossidazione e reazioni secondarie spesso portano ad una certa perdita della resa.

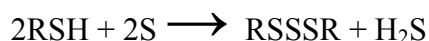
Lo zolfo elementare può essere utilizzato, ma deve essere utilizzato in una deficienza molare per prevenire la formazione di tri e più alti solfuri come prodotti intermedi.

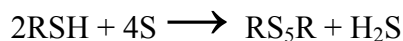
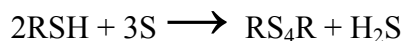


L'uso di agenti ossidanti più forti, come perossido di idrogeno, ipoclorito di sodio, peracidi, ect., porta alla formazione di prodotti più fortemente ossidati.

2.4.3 Polisolfuri.

I tioli possono reagire con lo zolfo elementare a temperature moderate (50-120°C) in presenza di catalizzatori alcalini, come ad esempio trietilammine per produrre polisolfuri. Il primo passo nella sequenza di reazione è sempre la formazione del disolfuro (con la liberazione di H_2S). Il successivo inserimento di atomi di zolfo addizionali avviene facilmente. Il numero di atomi di zolfo inseriti dipenderà dal rapporto molare di zolfo nel tiolo impiegato, in accordo con la stechiometria delle seguenti equazioni:





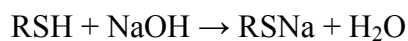
I polisolfuri al di sopra dei 5 atomi di zolfo (S_5) sono generalmente instabili. I disolfuri ed i trisolfuri possono essere prodotti in forma piuttosto pura usando le appropriate condizioni di reazione e un po' meno dell'ammontare stechiometrico di zolfo, invece i polisolfuri maggiori S_4 e S_5 sono prodotti generalmente come miscugli contenenti i tri-, tetra- e pentasolfuri.

2.4.4 Formazione e Proprietà dei Mercaptidi.

Una caratteristica reazione dei tioli è la formazione del mercaptide. Quando il metiltiolo è gorgogliato in una soluzione acquosa al 25% di idrossido di sodio, il mercaptide di sodio idrato, $\text{CH}_3\text{SNa} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, precipita al fondo come aghi cristallini.

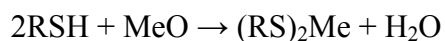
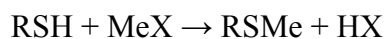


I mercaptidi più grandi, al di sopra di circa 6 atomi di Carbonio (C_6), possono essere preparati mediante mescolamento di soluzioni idrocarburiche concentrate di tioli con soluzioni acquose al 50% di idrossido di sodio e filtrando il mercaptide che si separa.



I mercaptidi di sodio possono essere preparati anche mediante la reazione del sodio metallico con un tiolo in un solvente inerte, $\text{RSH} + \text{Na} \rightarrow \text{RSNa} + \frac{1}{2} \text{H}_2$.

Al di sopra del metile, i mercaptidi sono generalmente fini, bianchi, polverosi ed alquanto odorosi. I mercaptidi dei metalli pesanti sono facilmente prodotti facendo reagire il tiolo con il sale del metallo o con l'ossido del metallo, come mostrato sotto:



I mercaptidi di mercurio, rame, argento, piombo, oro, platino, zinco, cadmio, magnesio, calcio, bismuto, ferro, nickel, cobalto, stagno, palladio e di altri metalli pesanti sono ben conosciuti. Di solito essi sono estremamente insolubili in acqua e precipitano facilmente e completamente dalle soluzioni acquose.

Come accennato, i precursori più adeguati al nostro scopo sono i mercaptidi metallici, composti solfororganici di formula bruta $\text{Me}_x(\text{SR})_y$, noti anche col nome di tiolati, la cui struttura è costituita da un atomo metallico (Me) legato ad uno o più atomi di zolfo (S) ciascuno portante un gruppo organico (R).

Essi rappresentano una valida scelta in quanto sono composti:

- assolutamente atossici e quindi facilmente maneggiabili,
- apolari e pertanto compatibili con la maggior parte dei polimeri coniugati,
- sufficientemente stabili a temperatura ambiente,
- facilmente decomponibili termicamente o foto-chimicamente.

È necessario dare a questo punto un cenno sulla chimica di tali composti e sulla tecnica di sintesi.

Le proprietà e le procedure di sintesi dei mercaptidi di molti metalli (ad esempio mercurio, rame, argento, oro, piombo, cadmio, zinco, magnesio, calcio colbato, zinco) sono ben noti in letteratura.

Essi vengono anche definiti metallo-mesogeni poiché costituiti da una parte rigida, quella metallica, e da una zona più flessibile costituita dalla catena idrocarburica (mesogenica).¹⁶¹

Il ruolo dell'atomo metallico varia in dipendenza del numero di legami con l'atomo di zolfo e conseguentemente dalla struttura che viene a formarsi. La struttura dei mercaptidi può essere molto diversa in dipendenza del gruppo organico (R) che viene utilizzato. Infatti, R può essere, ad esempio, un alchile, un arile, ecc. con un numero di atomi di carbonio che può variare notevolmente (Fig. 18).

Gli esempi mostrati sono tutti casi di strutture in cui il metallo agisce apparentemente come un semplice sostituito posto all'inizio di un mezzo organico (fig. 18).

Naturalmente, attraverso l'incremento dell'attrazione intermolecolare, per effetto dell'atomo metallico, è possibile avere la comparsa di strutture sempre più complesse.

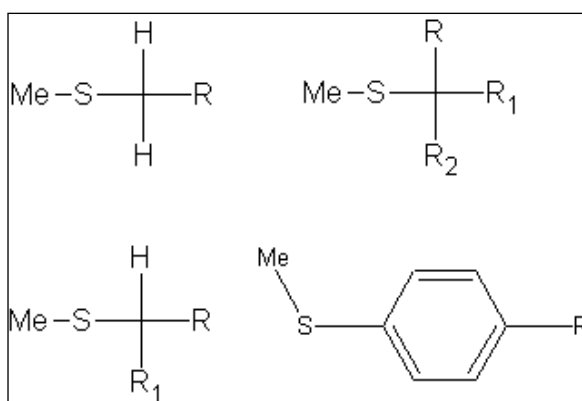


Figura 18 - Struttura dei Mercaptidi.

Esistono numerosi casi in cui la presenza dell'atomo metallico permette forme molecolari piuttosto differenti, attraverso questi legami intermolecolari, con la formazione in pratica di strutture polimeriche (Fig 19).

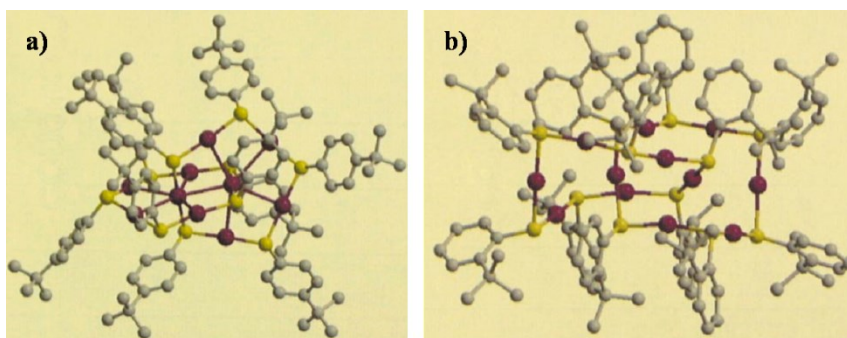


Figura 19 - Esempi di mercaptidi a struttura polimerica: a) $\text{Au}_{10}(\text{SR})_{10}$, dove $\text{R} = \text{p-tert-butylphenyl}$, b) $\text{Au}_{12}(\text{SR})_{12}$ dove $\text{R} = \text{o-tert-butylphenyl}$. Le sfere rosse sono Au, quelle gialle S e le grigie rappresentano R.

Numerosi studi sono stati compiuti in particolare su n-alcanotiolati metallici ($\text{MeS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$) in cui il gruppo R è costituito da una catena alchilica di varia lunghezza. Per tali composti spesso è stata evidenziata un'organizzazione a strati, che viene definita bilayer.¹⁶²⁻¹⁶⁷

Un esempio molto noto in letteratura è rappresentato dai n-alcanotiolati di Argento da cui è possibile trarre delle informazioni generalizzabili a tale classe di composti. Nella figura 20 viene riportata, a titolo esemplificativo, la struttura del dodecil-mercaptide d'argento in termini di disposizione spaziale delle lamelle (a sinistra) e di impacchettamento degli atomi di zolfo e di argento all'interno di ciascuna lamella (a destra).

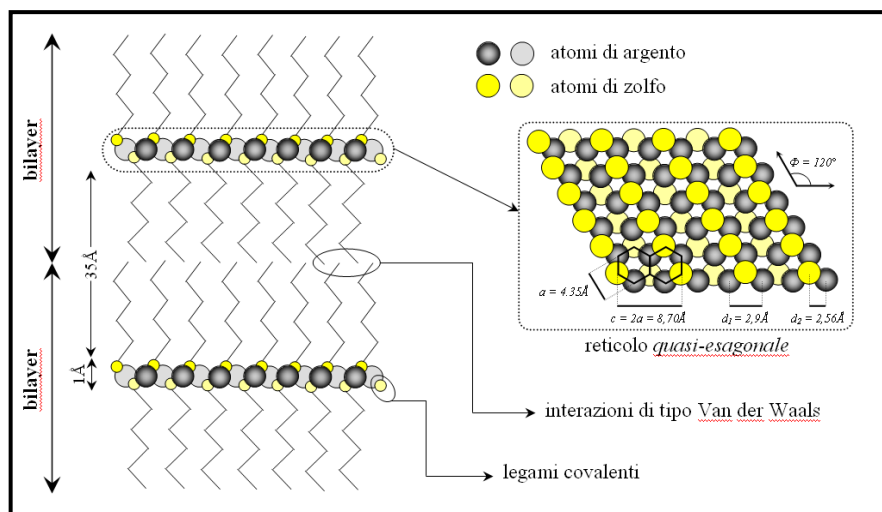


Figura 20 - Struttura del Dodecil-mercaptide di Argento.

Nel piano centrale gli atomi d'argento sono disposti in un'organizzazione *quasi-esagonale*. È stato osservato che questi composti possono resistere ad aumenti di temperatura senza mostrare fenomeni di decomposizione, infatti la fusione della catena organica preserva la struttura **bilayer** determinando la formazione di una mesofase (fase solida ordinata) lamellare (Fig. 21).

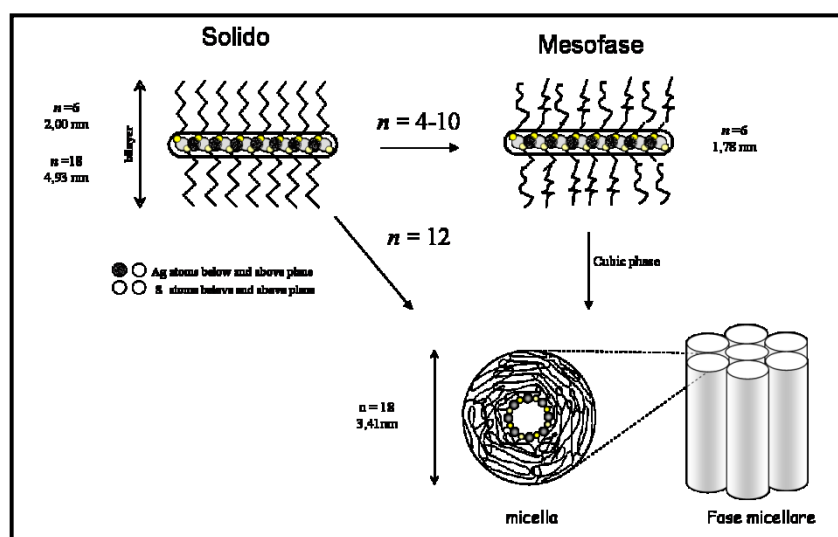


Figura 21 - Rappresentazione schematica delle strutture dei n-alkanotiolati di argento.

Questa transizione è stata riscontrata per gli n-alcanotiolati d' Ag con n che va da 4 a 10. Continuando a riscaldare questi sistemi si ha la formazione di una fase isotropica che poi si trasforma in una nuova mesofase micellare, anche detta *colonnare*. Il range di temperatura tra la fase lamellare e quella micellare decresce con l'aumento della catena alchilica.

Nel diagramma in figura 22 vengono mostrate le temperature delle diverse transizioni per $(\text{AgS}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3)$ al variare di n .¹⁶¹

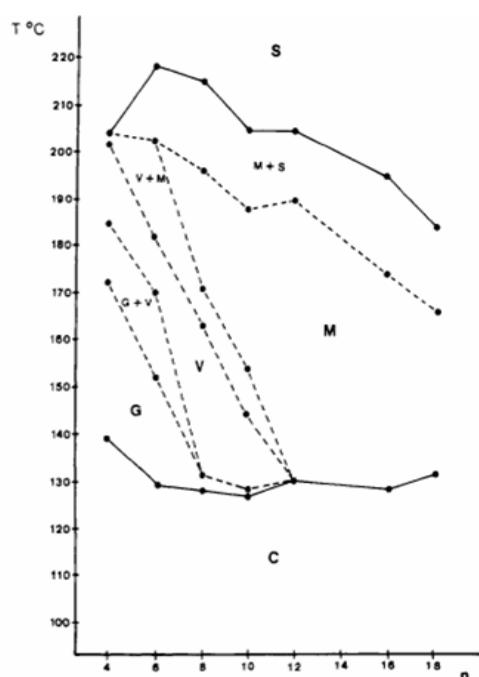


Figura 22 - Diagramma delle temperature di transizione per i n-alcanotiolati di argento al variare della lunghezza della catena organica.

Inoltre, tali composti sono stati successivamente analizzati con diffrazione a raggi X (Fig. 23).¹⁶³ Dai diffrattogrammi ottenuti si evidenziano dei picchi nella regione a più bassi angoli che sono da riferirsi ai riflessi $(0, k, 0)$ con $k < 7$ e che si ripetono con periodicità. Tale periodicità è dovuta alla struttura bilayer. Tali riflessi possono essere

usati per determinare, quindi, la distanza tra i layer che può essere considerata pari al doppio della lunghezza della catena organica.

I mercaptidi non sono disponibili in commercio, ma possono essere ottenuti mediante una semplice procedura di sintesi. La tecnica di preparazione consiste in genere nella precipitazione del mercaptide in un ambiente alcolico da una miscela del sale metallico d'interesse ed un opportuno tiolo. Tali mercaptidi sono generalmente insolubili in soluzioni alcoliche, quindi non appena si formano precipitano rapidamente sotto forma di composto polverulento.¹⁶⁸⁻¹⁸⁴

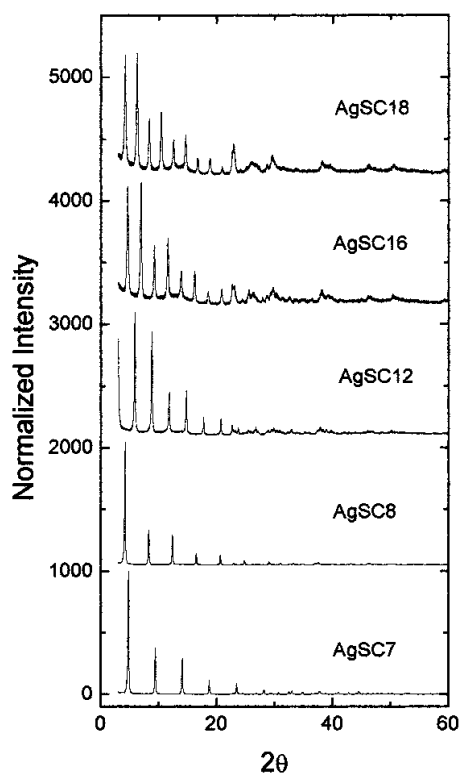


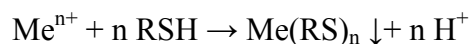
Figura 23 - Diagramma XRD dei n-alcanotiolati di argento al variare della lunghezza della catena organica (radiazione CoK $\alpha = 1,79021 \text{ \AA}$).

La precipitazione del composto avviene attraverso le seguenti reazioni:

- Dissoluzione del sale

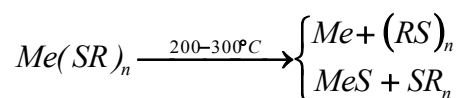


- Precipitazione del mercaptide



Una volta ottenuto il composto viene recuperato dalla soluzione mediante filtrazione sottovuoto e purificato dai sottoprodotti di reazioni e/o residui di precursori non reagiti.

Ora è necessario osservare che tali materiali se riscaldati a temperature elevate che vanno in un range tra 200°C ai 300°C subiscono un processo di decomposizione.¹⁸⁴⁻¹⁹²



Tale decomposizione può portare o alla formazione della fase metallica o alla formazione di solfuri, come schematizzato nella reazione sopra scritta, in funzione della natura del legame metallo-zolfo.

In particolare, la decomposizione di mercaptidi covalenti (ad esempio i mercaptidi dei metalli nobili e dei semimetalli) genera una fase solida pura zero-valente, mentre quella di mercaptidi ionici (ad esempio i mercaptidi, del IV periodo della tavola periodica, dei metalli di transizione) porta alla generazione del solfuro metallico (bibliografia patent GF). C'è da osservare che ci sono anche pochi esempi in cui la termolisi del mercaptide porta ad una miscela del metallo zerovalente e del solfuro metallico (ad esempio casi del mercaptide di antimonio e di argento). E' opportuno osservare che i meccanismi

coinvolti in questi due tipi di termolisi sono abbastanza differenti (Fig. 24). Quando la termolisi produce una fase metallica o semimetallica, il meccanismo di reazione è basato sulla dissociazione omolitica dei legami zolfo-metallo con la formazione di radicali RS, che si combinano insieme portando alla formazione delle molecole di disolfuro (RSSR). Invece i mercaptidi ionici sono dissociati in ioni allo stato fuso, e conseguentemente una sostituzione nucleofila (del tipo S_N2), che coinvolge il gruppo tiolato, RS^- , ed il carbonio in α di un'altra molecola di tiolato, ha luogo durante il trattamento termico, portando alla formazione del solfuro metallico e del tioetere (RSR).

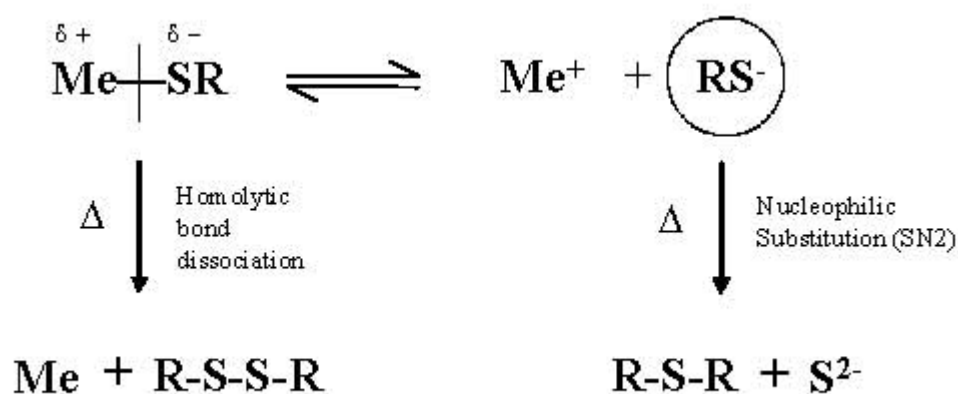


Figura 24 – Percorsi del meccanismo di decomposizione termica del mercaptide.

In altre parole, la formazione di solfuri metallici è da riferirsi all'energia del legame Me-S che deve essere più bassa dell'energia di legame C-S (714 KJ/mol), concetto inverso per la formazione dei metalli puri zerovalenti. Come accennato le temperature

di decomposizione non sono troppo elevate per questo motivo facilmente gestibili durante l'attività sperimentale.

L'ultima osservazione, che è fondamentale fare sui mercaptidi, è che sono composti idrofobi, quindi solubili in solventi organici apolari. La natura idrofoba è da attribuirsi al legame covalente eteropolare Me-S, la separazione di carica è di piccola entità, sia per la scarsa elettronegatività dell'atomo di zolfo che per la modesta elettropositività del metallo di transizione, mentre la restante parte della molecola risulta apolare per la presenza dei residui idrocarburici legati allo zolfo.

Per tali motivi i mercaptidi sono assolutamente compatibili con i polimeri (che sono in genere apolari) con cui formano sistemi omogenei.

Risulta quindi facilmente intuibile, come già accennato, che i mercaptidi rappresentano un valida scelta come precursori di sistemi di natura nanometrica quando si fa avvenire la loro decomposizione termica all'interno di una matrice polimerica. La matrice altamente viscosa permette infatti di limitare la diffusività dell'atomi formati dalla decomposizione del mercaptide permettendo di ottenere dei sistemi di dimensione controllabile.

In particolare, nella blend polimero-mercaptide, sottoposta a trattamento termico, la formazione delle nanoparticelle avviene attraverso tre stadi:

- decomposizione del mercaptide con formazione di atomi o molecole;
- nucleazione di questi ultimi;
- crescita dei nuclei.

Nella formazione di quantum-dots con una dimensione media molto piccola ($D < 3\text{nm}$) giocano un ruolo importante sia la temperatura di processo a cui si fa avvenire la decomposizione del mercaptide che la viscosità del polimero. Naturalmente quanto più è alta la temperatura di processo tanto più la velocità di nucleazione dei quantum-dots è alta mentre la velocità di crescita degli stessi viene ostacolata da difficile diffusività degli atomi in un mezzo altamente viscoso.

Quindi durante un trattamento termico ad alte temperature il mercaptide si decompone producendo un gran numero di atomi metallici e la separazione di fase avviene ad elevati livelli di sovrassaturazione. In queste condizioni si ha quella che può definirsi nucleazione a cascata. Durante questo processo nuovi nuclei sono continuamente generati ma non possono crescere. Conseguentemente alla fine di tale processo termico all'interno della matrice polimerica si ha la formazione di quantum-dots di piccola dimensione.

Nel prossimi due capitoli, sono stati analizzati cinque casi studio:

- Sintesi e funzionalizzazione termoelettrica di Nanostrutture cristalline semiconduttive di Bi a partire dalla decomposizione termica del Dodecil-Mercaptide di Bi.
- Sintesi e funzionalizzazione ottica di Nanocompositi di Solfuro di Rame in Polistirene a partire dalla decomposizione termica del Dodecil-Mercaptide di Cu
- Sintesi e funzionalizzazione ottica di Nanocompositi di Solfuro di Antimonio/Antimonio in Polistirene a partire dalla decomposizione termica del Dodecil-Mercaptide di Sb.

- Sintesi e funzionalizzazione ottica di Nanocompositi di Oro e di Oro/Argento in Polimero a partire dalla decomposizione termica di Tetradecil-Mercaptide di Oro e di una lega di Tetradecil-Mercaptide di Oro e di Ag-tert-dodecil-Tiolato.
- Sintesi e funzionalizzazione ottica di Clusters di Oro, ottenuti dalla decomposizione termica del 2-mercapto-1-imadazolo-di Oro.

CAPITOLO 3 : Materiali e Metodi di Sintesi, Tecniche di Caratterizzazione.

3.1 Introduzione.

In questo capitolo sono state analizzate le tecniche di sintesi delle nanostrutture e/o nanocompositi in situ nella matrice polimerica utilizzata, facendo particolare attenzione a partire da considerazioni sui precursori scelti per tali sintesi. La classe dei sali d'oro e degli acetilacetoni, non prevedono alcuna sintesi preliminare, in quanto i precursori sono disponibili direttamente nella fase di utilizzo e possono essere miscelati chimicamente con la matrice al fine di ottenere una blend di precursore metallico in polimero che dopo opportuno trattamento termico ha generato il film di nanocomposito metallo-polimero, particolare attenzione è stata data alle percentuali in peso di precursore da miscelare con il polimero per rientrare nei limiti di solubilità e alle temperature ed ai tempi ed alle temperature (desunte nel capitolo successivo da analisi termiche TGA-DSC su tali precursori) di trattamento termico della blend per ottenere un nanocomposito quanto più omogeneo possibile in termini morfologico-strutturali e con dimensioni quanto più controllate possibili per avere al meglio le proprietà funzionali peculiari della nanostrutturazione. Discorso più complesso è quello fatto per le nanostrutture e/o nanocompositi originati dai precursori mercaptidici, non essendo essi già disponibili commercialmente ovvero in maniera molto limitata, è stata effettuata la sintesi chimica preliminare di tale precursori a partire dai tioli e dai sali metallici, una volta ottenuti tali mercaptidi essi sono stati miscelati insieme alla matrice polimerica con un'opportuna percentuale in peso, ottenendo così una blend metallo-polimero da sottoporre a trattamento termico, generando i nanocompositi metallo-polimero. E' stata

effettuata una sintetica descrizione dell'apparecchiatura sperimentale, creata e deputata, al trattamento termico delle blends per ottenere i nanocompositi metallo-polimero.

Come anticipato nel capitolo precedente, per quanto concerne la matrice polimerica utilizzata per la sintesi dei nanocompositi la scelta è caduta sul Polistirene (PS), ed in casi di bassa stabilità termica dei precursori sul Polietilencovinilacetato (Evatane) (Fig. 25).

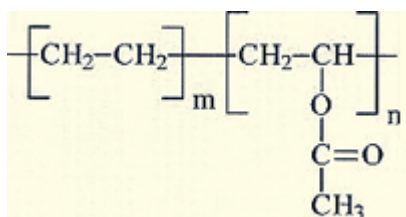


Figura 25 – Formula del Polietilencovinilacetato (Evatane).

Tale polimero amorfo e apolare è risultato utile allo nostro scopo sia perché è risultato essere stabile alle temperature di degradazione dei precursori sia per le sue ottime proprietà ottiche e la sua facile lavorabilità.

La seconda parte di questo capitolo vedrà essere analizzata, ognuna delle tecniche di caratterizzazione a cui sono stati sottoposti i precursori e le nanostrutture e/o i nanocompositi metallo-polimero, per indagarne i parametri di processo, la natura e le proprietà funzionali legate alla nanostrutturazione.

3.2 Sintesi del Nanocomposito Au-PS a partire dall'acido tetracloroaurico triidrato.

L'acido tetracloroaurico triidrato ($HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, Aldrich), è stato purificato, preventivamente, mediante ricristallizzazione da cloroformio ($CHCl_3$, Aldrich, 98%).

Delle soluzioni solide (blends) di $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})/\text{polistirene}$ sono state preparate mediante preventiva dissoluzione della polvere microcristallina di $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ in cloroformio, e miscelandola, quindi, con una soluzione viscosa di polistirene amorfo (M_w 230,000 g mol^{-1} , Aldrich) in cloroformio. Differenti campioni di blends di $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})/\text{polistirene}$ sono stati preparati, con composizioni in peso che andavano dallo 0,2 al 5% di precursore $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. Le soluzioni liquide, ottenute in questo modo, sono state poste su un dischetto di Petri e lasciate asciugare in aria a 25°C per 48 h, affinché il solvente fosse evaporato completamente. Film di nanocomposito Au/PS sono stati prodotti mediante riscaldamento isoterma dei sistemi asciutti di $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})/\text{PS}$ alla temperatura di 200°C per 30 s, su un sistema riscaldante di laboratorio. I film di $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})/\text{PS}$ apparivano trasparenti ed incolori, ma durante il trattamento di annealing termico controllato su di essi si sviluppava una colorazione blu (figura 26), tipica della risonanza di plasma delle nanostrutture di oro maggiori di 30 nm.

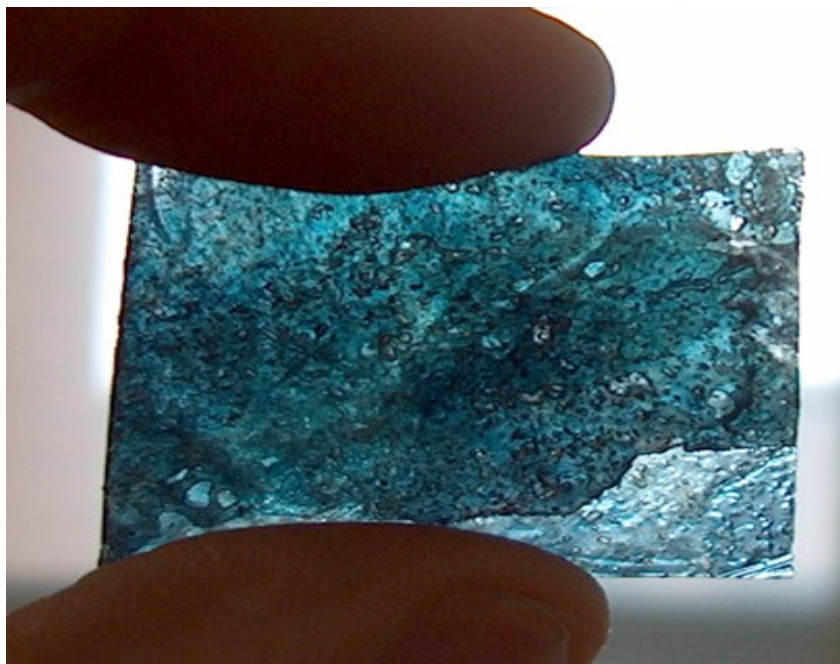


Figura 26 – Film di Au/PS ottenuto dalla decomposizione termica di una blend di $(\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})/\text{PS}$ al 2 % in precursore.

3.3 Sintesi del Nanocomposito Ag-PS a partire dall'acetilacetionato di argento.

L'acetilacetionato di argento ($\text{AgC}_5\text{H}_7\text{O}_2$, Aldrich, 98%), prima dell'utilizzo è stato purificato mediante ricristallizzazione da cloroformio (CHCl_3 , Aldrich, 98%). Delle soluzioni solide (blends) di $\text{Ag}(\text{acac})/\text{polistirene}$ sono state preparate mediante preventiva dissoluzione della polvere microcristallina di acetilacetionato di argento in cloroformio, e miscelandola, quindi, con una soluzione viscosa di polistirene amorfo (M_w 230,000 gmol^{-1} , Aldrich) in cloroformio. Al fine di ricercare la dipendenza delle proprietà ottiche del nanocomposito dalla concentrazione di nanoparticelle, differenti campioni di blends di $\text{Ag}(\text{acac})/\text{polistirene}$ sono stati preparati, con composizioni in peso che andavano dallo 0.1 al 2% di precursore $\text{Ag}(\text{acac})$. La limitata solubilità dell'acetilacetionato di argento nel polistirene amorfo (circa il 2% in peso a 25°C), non ha consentito la preparazione di sistemi di nanocomposito metallo-polimero con un maggiore ammontare di nanoparticelle di argento senza la formazione di aggregati di nanoparticelle. Le blends risultanti sono state omogeneizzate con un'agitazione magnetica di 15 s nel caso di blends diluite (fino allo 0.3 % in peso) e di 60 s per quelle con concentrazioni maggiori di precursore (dallo 0,4 fino al 2% in peso). Le sospensioni, ottenute in questo modo, sono state poste su un dischetto di Petri e lasciate asciugare in aria a 25°C per 48 h, affinché il solvente fosse evaporato completamente. Film di nanocomposito Ag/PS sono stati prodotti mediante riscaldamento isoterma dei sistemi asciutti di $\text{Ag}(\text{acac})/\text{PS}$ alla temperatura di 200°C per 30 s su un sistema riscaldante di laboratorio (parametri di processo ottimali desunti da analisi termiche condotte sul precursore $\text{Ag}(\text{acac})$). Per tutte le concentrazioni esaminate, la termolisi del precursore è sempre stata accompagnata da un subitaneo cambio di colore, dal grigio chiaro tipico dei sistemi $\text{Ag}(\text{acac})/\text{PS}$ ad un trasparente giallo vivo (vedi figura 27), tipico dei sistemi colloidali di argento nanoscopico (prodotto dall'assorbimento di

risonanza plasmonica di superficie, che nell'argento nanoscopico è posto nella regione spettrale del visibile ad una caratteristica lunghezza d'onda di circa 425 nm).

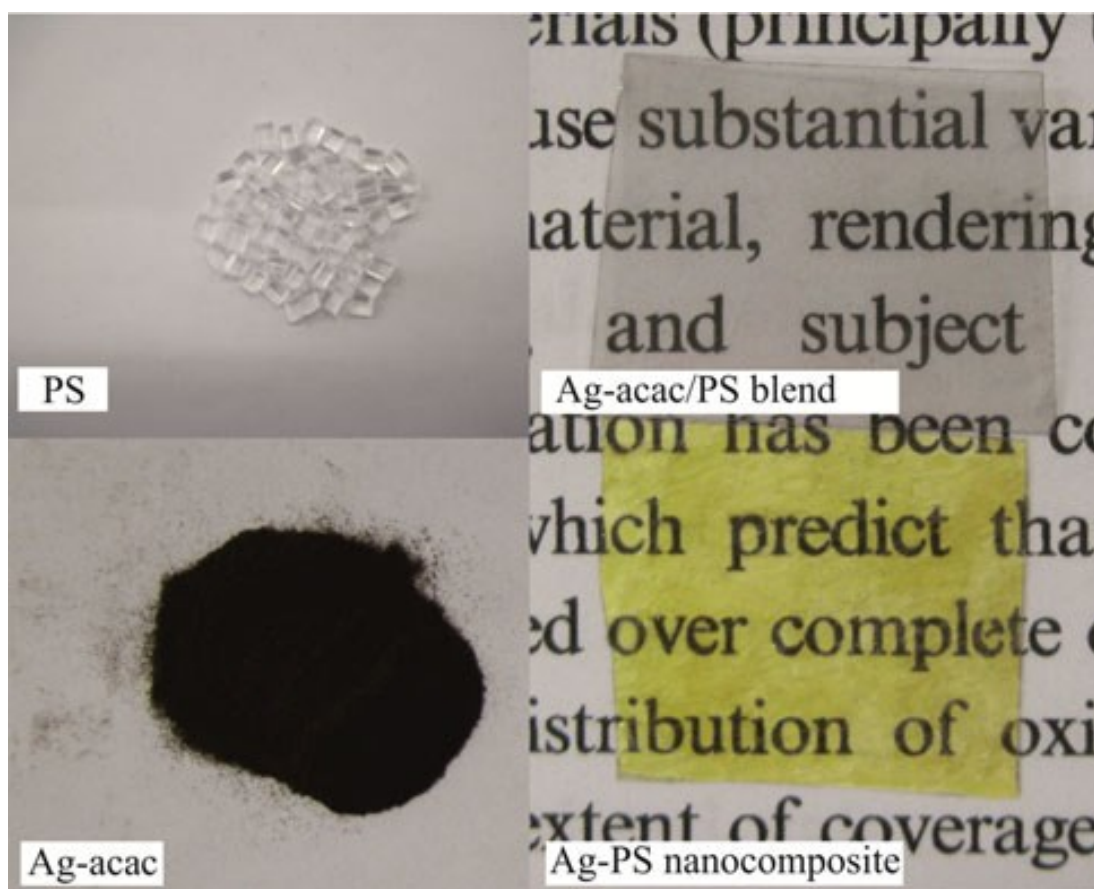


Figura 27 – Immagini fotografiche di Polistirene (PS), del precursore acetilacetato di argento (Ag-acac), di una blend di Ag-acac/PS (all'1.2% in peso di Ag-acac) e del un nanocomposito sintetizzato di Ag/PS a partire dalla blend precedente all'1.2% in peso di Ag-acac.

3.4 Sintesi del Nanocomposito Ag-PS a partire dal ciclooctadiene esafluoroacetilacetato di argento.

L'1,5-ciclooctadiene-esafuoroacetilacetato di argento ($C_{13}H_{13}AgF_6O_2$, Aldrich, 99%, con formula chimica di struttura in fig. 28) è stato purificato, preventivamente, mediante ricristallizzazione da cloroformio ($CHCl_3$, Aldrich, 98%).

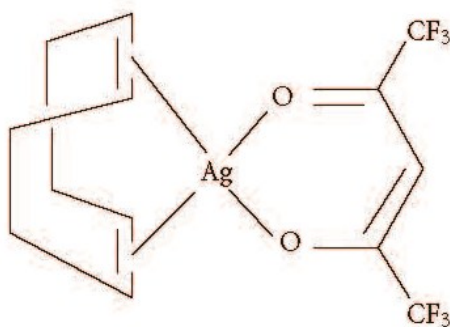


Figura 28 – Struttura chimica della molecola di [Ag (hfac) (COD)].

Delle soluzioni solide (blends) di [Ag (hfac) (COD)]/polistirene sono state preparate mediante preventiva dissoluzione della polvere microcristallina di [Ag (hfac) (COD)] in cloroformio, e miscelandola, quindi, con una soluzione viscosa di polistirene amorfo (M_w 230,000 gmol^{-1} , Aldrich) in cloroformio. Al fine di ricercare la dipendenza delle proprietà antimicrobiche del nanocomposito dalla concentrazione di nanoparticelle, differenti campioni di blends di [Ag (hfac) (COD)]/polistirene sono stati preparati, con composizioni in peso che andavano dallo 1 al 30% di precursore [Ag (hfac) (COD)]. L'elevata solubilità dell'1,5-ciclooctadiene-esafuoroacetilacetato di argento nel polistirene amorfo a temperatura ambiente ha permesso di preparare sistemi di nanocomposito con un ammontare abbastanza alto di nanoparticelle di argento senza che ci fosse la formazione di aggregati. Le soluzioni liquide, ottenute in questo modo, sono state poste su un discetto di Petri e lasciate asciugare in aria a 25°C per 48 h, affinché il solvente fosse evaporato completamente. Film di nanocomposito Ag/PS sono stati prodotti mediante riscaldamento isoterma dei sistemi asciutti di [Ag (hfac) (COD)]/PS alla temperatura di 180°C per 30 s (quelli con percentuale in peso di precursore del 10% e del 30%, trattamento termico blando) ed a 180°C per 60 s

(successivamente solo quelli con percentuale in peso di precursore del 30%, trattamento termico drastico), su un sistema riscaldante di laboratorio. I film di [Ag (hfac) (COD)]/PS apparivano trasparenti ed incolori, ma durante il trattamento di annealing termico controllato su di essi si sviluppava una colorazione gialla che evolveva verso il marrone al crescere della concentrazione di precursore.

3.5 Sintesi del Mercaptide di Bi e delle Nanostrutture di Bi Cristallino.

Il dodecil mercaptide di bismuto trivalente $\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$, è stato sintetizzato facendo reagire una quantità stechiometrica in peso di dodecantiolo ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$), Aldrich, 98,5%) con tricloruro di bismuto (III) (BiCl_3 , Aldrich, 99,999%). Entrambi i reagenti sono stati disciolti, separatamente, in alcool etilico (99,8%, Fluka) a temperatura ambiente e le soluzioni risultanti sono state miscelate insieme sotto agitazione magnetica. La presenza di un piccolo ammontare di acqua nell'alcool etilico, ha causato la formazione di idrossido di bismuto ($\text{Bi}(\text{OH})_3$), conseguentemente poche gocce di soluzione di HCl (37%, Aldrich) sono state aggiunte alla soluzione in alcool del sale di bismuto al fine di sciogliere tale idrossido formatosi. La precipitazione del mercaptide non ha avuto luogo subito dopo la miscelazione dei reagenti, ma è stato necessario aggiungere idrossido di ammonio ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 28% in NH_3) per neutralizzare l'HCl in equilibrio. Il dodecil-mercaptide di bismuto si è presentato come un solido polverulento di colore giallo (Fig. 15). L'equazione complessiva che ne ha descritto la formazione è la seguente:



Tale mercaptide è stato isolato mediante una filtrazione sottovuoto e purificato mediante dissoluzione/precipitazione da cloroformio (CHCl_3 , Aldrich, 98%)/ alcool etilico. La decomposizione termica del $\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$, ha portato alla formazione di $\text{Bi}(0)$ e di dodecil-solfuro $(\text{SH}_{25}\text{C}_{12})_2$, come sottoprodotto organico. La termolisi del mercaptide è stata effettuata in un tubo di vetro mediante immersione in un bagno termostatico ad olio, con temperature nell'intervallo $140\text{-}180^\circ\text{C}$, per 3 minuti sottovuoto al fine di prevenire l'ossidazione del bismuto. Il prodotto della termolisi è stato disperso in cloroformio, separando le fasi organiche da quelle non organiche mediante centrifugazione a 8000 rpm per 10 minuti. Il prodotto non organico purificato $\text{Bi}(0)$ è stato isolato come una polvere grigia (Fig. 29), mentre il sottoprodotto organico $(\text{SH}_{25}\text{C}_{12})_2$ è stato ottenuto come un solido bianco a strati (Fig.15) dopo l'evaporazione del cloroformio. I campioni massivi sotto forma di pasticche, col diametro di 13 mm e di spessore circa 0.5 mm , sono stati ottenuti sinterizzando la polvere di $\text{Bi}(0)$, precedentemente ottenuta, a 590 MPa per 15 min a temperatura ambiente mediante l'uso di una pressa idraulica uniassiale (Retsch PP 25).

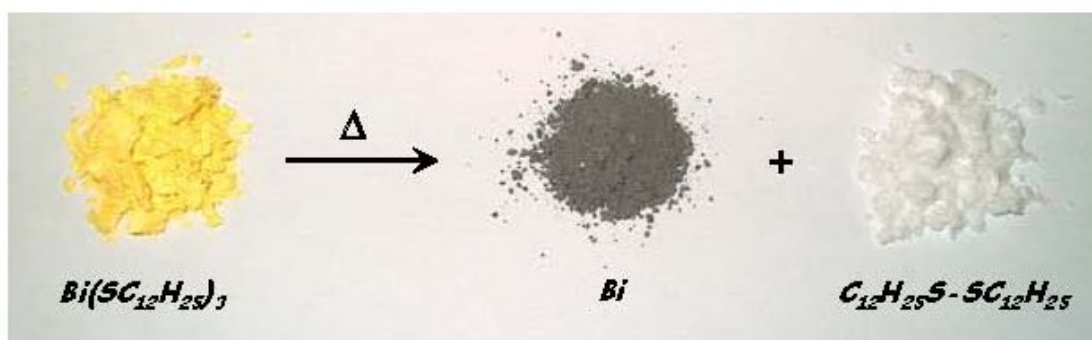
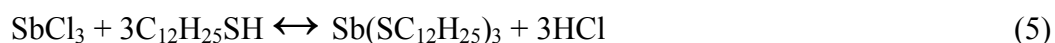


Figura 29 – Prodotti generati dalla termolisi del dodecil-mercaptide di bismuto.

3.6 Sintesi del Mercaptide di Sb e del Nanocomposito di Stibnite/Antimonio in Polistirene.

Il dodecil-mercaptide di antimonio, $\text{Sb}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$, è stato preparato aggiungendo goccia a goccia una soluzione alcoolica di dodecantiolo ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, Aldrich, 98,5%), ad una soluzione di cloruro di antimonio (SbCl_3 , Aldrich, 99,9%) in etanolo (99,8%, Fluka), a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica. Sono state usate quantità stechiometriche dei reagenti. La precipitazione del mercaptide non ha avuto luogo dopo la miscelazione dei reagenti, ma è stata richiesta una correzione del pH, mediante l'aggiunta di idrossido di ammonio ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 28% in NH_3). A seguito di ciò, il mercaptide è subitaneamente precipitato sotto forma di una polvere cristallina bianca, che è stata separata mediante una filtrazione sottovuoto e quindi lavata varie volte con etanolo. Il dodecil-mercaptide di antimonio è stato anche purificato dal sottoprodotto NH_4Cl mediante dissoluzione in cloroformio (CHCl_3 , Aldrich, 98%) seguita da filtrazione ed evaporazione del solvente.

Le reazioni sono le seguenti :



Al fine di ottenere films di nanocomposito di stibnite/antimonio in polistirene, il dodecil-mercaptide di antimonio è stato sciolto in cloroformio e miscelato con una soluzione di polistirene ($\text{Mw } 230,000 \text{ gmol}^{-1}$, Aldrich) in cloroformio. E' stata preparata una blend $\text{Sb}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$ /polistirene al 5% in peso del componente mercaptide. Il sistema ottenuto è stato posto su di un substrato di vetro e lasciato asciugare a temperatura

ambiente. Una volta che il solvente è evaporato si è ottenuta una soluzione solida (blend) in cui il mercaptide è disciolto nel polimero (Fig 30).



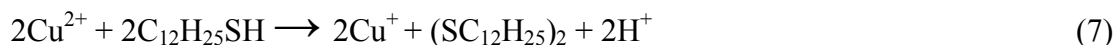
Figura 30 - Esempio di blend polimero-mercaptide prima del trattamento termico.

Il trattamento termico della blend $\text{Sb}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3/\text{polistirene}$ è stato condotto a circa 250°C per 1 min , su di un sistema riscaldante di laboratorio, giungendo così ad un film di nanocomposito.

3.7 Sintesi del Mercaptide di Cu e del Nanocomposito di Solfuro di Rame in Polistirene.

Il dodecil-mercaptide di rame (I), $\text{CuSC}_{12}\text{H}_{25}$, è stato preparato aggiungendo goccia a goccia una soluzione alcoolica di dodecantiolo ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$, Aldrich, 98,5%), ad una soluzione di cloruro di rame (II) (CuCl_2 , Aldrich, 99,9%) in etanolo (99,8%, Fluka), a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica. Sono state usate quantità stechiometriche dei reagenti (cioè, sono state aggiunte 2 moli di dodecantiolo ad una mole di sale di rame). Il mercaptide è precipitato, subito, sotto forma di polvere cristallina bianca, che è stata separata mediante una filtrazione sottovuoto e lavato diverse volte con etanolo. In accordo con la letteratura¹⁹³, questa reazione ha coinvolto

due passaggi: nella prima fase lo ione cuprico è stato ridotto a ione cuproso dal tiolo; e nella seconda fase lo ione cuproso ottenuto ed il tiolo si combinano insieme per formare il composto mercaptidico, che non è solubile in etanolo.

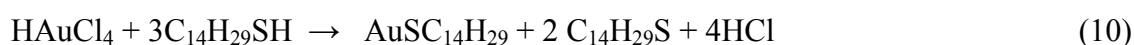
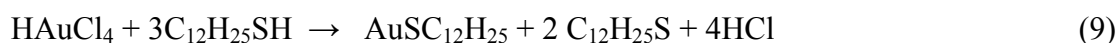


Per preparare blends di mercaptide in polimero, un piccolo ammontare di dodecil-mercaptide di rame(I), è stato sciolto in cloroformio e mescolato con una soluzione di polistirene amorfo (M_w 230,000 g mol^{-1} , Aldrich) in cloroformio. Il sistema ottenuto è stato accuratamente omogeneizzato con ultrasuoni e posto su di un substrato di vetro e lasciato asciugare in aria a temperatura ambiente. Sono state preparate soluzioni solide di $\text{CuSC}_{12}\text{H}_{25}$ /polistirene con 1-3% in peso di mercaptide. I film asciutti di blend di mercaptide/polistirene erano opalescenti e di colore bianco, e sono stati convertiti a film di nanocomposito Cu_2S /polistirene mediante trattamento termico a 200°C per 15 s in un sistema riscaldante di laboratorio. Durante questo trattamento i film sono diventati di colore marrone-giallo ed abbastanza trasparenti, a causa della fusione dei cristalli di mercaptide e della loro dissoluzione molecolare nel polimero.

3.8 Sintesi del Mercaptide di Au e del Nanocomposito di Oro in Polistirene.

Il Dodecil Mercaptide di Oro(I) ($\text{AuSC}_{12}\text{H}_{25}$) e il Tetradecil Mercaptide di Oro(I) ($\text{AuSC}_{14}\text{H}_{29}$) sono stati preparati rispettivamente, trattando una soluzione in etanolo (99,8%, Fluka) di acido tetracloroaurico triidrato ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Aldrich) con una

soluzione in etanolo di dodecantiolo ($C_{12}H_{25}SH$, Aldrich, 98,5%) nel primo caso, e con una soluzione in etanolo di tetradecantiolo ($C_{14}H_{29}SH$, Aldrich, 98%) nel secondo caso, a temperatura ambiente ambiente sotto agitazione magnetica, con quantitativi stechiometrici. L'Au(III) è stato prima ridotto ad Au(I) e quindi è precipitato sotto forma di mercaptide. Le due equazioni complessive di reazione sono state, rispettivamente :



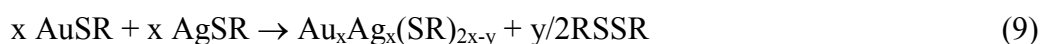
La fase solida ottenuta è di colore giallo-chiaro, è stata separata per filtrazione e lavata con acetone (CH_3COCH_3 , 99,5%, Aldrich). Una purificazione dei mercaptidi è stata ottenuta ricristallizzandoli da cloroformio ($CHCl_3$, Aldrich, 98%). Per preparare blends di mercaptide in polimero, un piccolo ammontare di dodecil-mercaptide di oro (I) e di tetradecil mercaptide di oro(I) , sono stati sciolto in cloroformio e mescolati con una soluzione di polistirene amorfo (M_w 230,000 $gmol^{-1}$, Aldrich) in cloroformio. Il sistema ottenuto è stato accuratamente omogeneizzato con ultrasuoni e posto su di un substrato di vetro e lasciato asciugare in aria a temperatura ambiente. Sono state preparate soluzioni solide di $AuSC_{12}H_{25}$ /polistirene e $AuSC_{14}H_{29}$ /polistirene con l'1% in peso di mercaptide. I film asciutti di blend di mercaptide/polistirene erano opalescenti e sono stati convertiti a film di nanocomposito Au/polistirene mediante trattamento termico a 160°C per 30 s in un sistema riscaldante di laboratorio.

3.9 Sintesi dei Cluters da lega di Au/Ag e del Nanocomposito di Oro/Argento in Polimero.

I clusters della lega Au/Ag sono stati ottenuti mediante riscaldamento di una soluzione in eptano ($((CH_3(CH_2)_5CH_3)$, 99%, Aldrich) di $AuSC_{14}H_{29}$ con Ag-tetradodecil-tiolato

(AgTDM) commerciale per 2,5 h a 80°C in un bagno termostatico sotto agitazione magnetica.¹⁹⁴

Le reazioni di formazione dei clusters in questione, sono le seguenti :



dove R rappresenta un generico gruppo organico nel tiolato (ad esempio, -C₁₂H₂₅, -C₁₄H₂₉). Il disolfuro prodotto (RSSR) è stato rimosso mediante ricristallizzazione dal cloroformio. Dopo un solution casting le dispersioni di cluster polimerici sono state prima diluite con il polimero puro usando un estrusore (5min, 80°C, 90rpm) e quindi il materiale risultante è stato stampato in forma di film mediante un'apparecchiatura di stampaggio per compressione (Collin). Una plastica ottica processabile a basse temperature è stata selezionata come mezzo di inglobamento (Polietilencovinilacetato, Evatane) a causa della bassa stabilità termica dei clusters fluorescenti. Film contenenti l'1% in peso di clusters metallici sono stati prodotti.

3.10 Sintesi dei Clusters di Oro, dal 2-mercapto-1-imadazolo-di Oro, e del nanocomposito di Au in polimero.

Il 2-mercapto-1-metilimidazolo (C₄H₆N₂S, 99%, Aldrich) è stato posto a reagire in quantità stechiometrica con l'acido tetracloroaurico triidrato (HAuCl₄*3H₂O, Aldrich) in acetonitrile (CH₃CN, 99,5%, Aldrich) per 2 giorni sotto agitazione magnetica a temperatura ambiente, seguendo la reazione :



La soluzione è apparsa color rosso-sangue e non è stato osservato nessun precipitato. Comunque, dopo l'aggiunta di poche gocce di una soluzione 1M di idrossido di ammonio ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 28% in NH_3) fino al raggiungimento del pH 7, avviene la precipitazione di un sale bianco. Tale precipitato solido bianco è stato prima separato mediante filtrazione sottovuoto e successivamente lavato con acetone (CH_3COCH_3 , 99,5%, Aldrich). Il metodo di preparazione delle blends di Au in polimero è stato lo stesso descritto nella pagina precedente.

3.11 Apparecchiatura di laboratorio per il trattamento termico di sintesi dei nanocompositi e delle nanostrutture.

La blend viene sottoposta a trattamento termico affinché avvenga la decomposizione del precursore all'interno della matrice. Il trattamento viene fatto avvenire in un apposito sistema progettato per ottenere un accurato controllo della temperatura (Fig. 31).

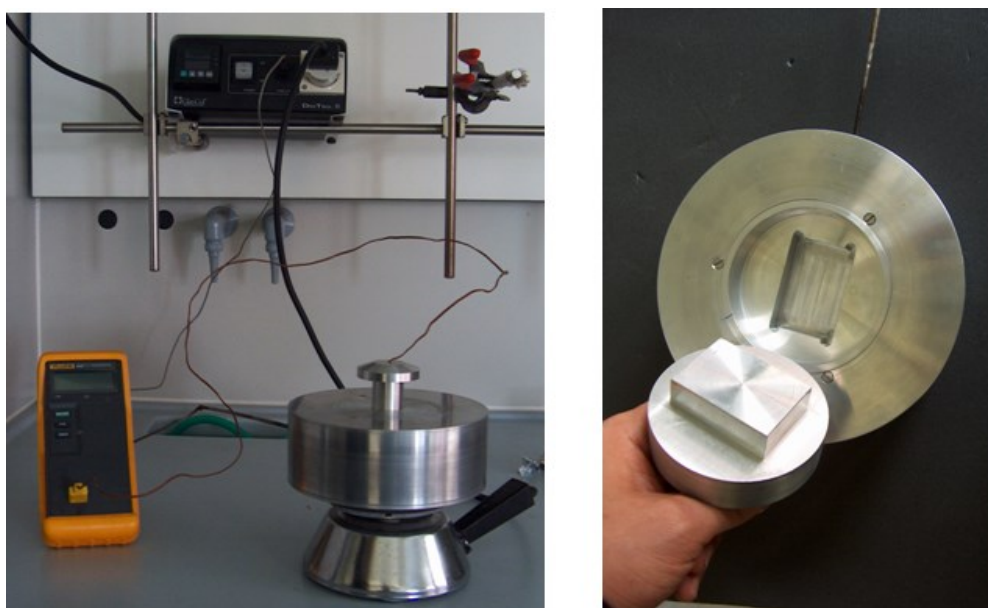


Figura 31 - Dispositivi per il trattamento termico.

Il sistema è costituito da un corpo cilindrico in alluminio con una spessa parete coibentata che viene riscaldato da una piastra collegata ad una sistema di controllo per la temperatura. È possibile, quindi, fissare la temperatura a cui si vuole far avvenire il trattamento termico e per altro verificare che durante il processo essa resti costante mediante una termocoppia che monitora la temperatura all'interno del sistema.

Questo dispositivo permette di trattare termicamente le blend in maniera controllata ed uniforme. In questo modo è stato possibile minimizzare le eventuali differenze di temperatura che potevano aversi da un riscaldamento non omogeneo.

3.12 Tecniche di caratterizzazione morfologica–strutturale.

La caratterizzazione morfologica e strutturale sui campioni ottenuti è stata eseguita sia mediante Diffrazione a Raggi X che attraverso Microscopia a Trasmissione Elettronica, Microscopia a Scansione Elettronica, Spettroscopia a Energia di Dispersione a Raggi X, Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare.

3.12.1 Diffrazione a Raggi X.

Gli spettri XRD sui nostri campioni sono stati acquisiti mediante un Rigaku DMAX-IIIC.

È ben noto che tali spettri contengono importanti informazioni sulla composizione e sulle fasi cristallografiche del materiale, sulle dimensioni dei cristalli, sugli strain del reticolo, sulle caratteristiche di bordo grano. La determinazione della struttura cristallina del materiale può essere ottenuta dal confronto delle posizioni dei picchi nello spettro

con quelle nella letteratura di riferimento. Nel nostro caso sono state utilizzate le tabelle della Power Diffraction Data File.

Tale procedura è particolarmente significativa per materiali nanocristallini che possono contenere diverse fasi cristallografiche, possono essere incluse in fasi amorfe o essere molto disordinate, e per nanocristalli la cui struttura può essere differente da quella del corrispondente solido di volume per effetto dei difetti superficiali.

L'analisi XRD permette di determinare anche le dimensioni e gli strain di reticolo in materiali nanocristallini. Le dimensioni finite dei cristalli risultano in un allargamento delle righe di diffrazione nello spettro a raggi X. Questo può essere compreso per semplice analogia con la diffrazione ottica, se si considera che in un cristallo di dimensioni finite il numero di raggi riflessi dai successivi piani reticolari, che si sommano producendo interferenza costruttiva e distruttiva, è finito e perciò essi non si rinforzano o si cancellano completamente. Inoltre, sia gli strain inhomogenei di reticolo, cioè le variazioni delle costanti reticolari, che i difetti strutturali, risulteranno anch'essi in un allargamento dei picchi di diffrazione. Tutti e tre gli effetti sono spesso presenti contemporaneamente, sebbene i difetti strutturali possano allargare alcune righe piuttosto che altre.

Un trattamento semplice dell'allargamento dovuto alle dimensioni finite risulta nell'equazione di Scherrer:

$$D = k \frac{\lambda}{\beta \cos \vartheta}$$

(2.6)

dove D è la dimensione media dei cristalli perpendicolare alle fasi riflettenti

λ è la lunghezza d'onda dei raggi X

θ è l'angolo di Bragg

β è l'allargamento dovuto alle dimensioni finite

k è una costante il cui valore è vicino all'unità ed è correlato sia alla forma dei cristalli che al modo in cui β è definito (cioè ampiezza a mezza altezza -FWHM- o ampiezza integrale rapporto tra area di picco e massimo di picco).

L'equazione di Scherrer può essere utilizzata per ottenere una stima approssimata delle dimensioni dei cristalli, quando non ci sono stran inomogenei e quando la distribuzione delle dimensioni delle particelle è stretta. L'allargamento dovuto alle dimensioni finite, β , può essere determinato dall'ampiezza di riga osservata sperimentalmente, che necessita di essere corretta per gli effetti della risoluzione strumentale, quali le dimensioni finite della fenditura, il doppietto $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ della lunghezza d'onda dei raggi X. Se la forma del picco può essere descritta con una funzione lorenziana, il quadrato dell'ampiezza di riga è la somma dei quadrati delle ampiezze dovute alle dimensioni finite, alla distorsione di reticolo ed alla risoluzione strumentale.

In questo lavoro è anche stato usato il Metodo di Affinamento dei dati Cristallografici Rietveld che è un Metodo di affinamento di una struttura che utilizza l'intero profilo di diffrazione misurato con un diffrattometro per polveri. E' il migliore metodo per ottenere il maggior numero di informazioni strutturali sfruttando l'intero profilo di diffrazione di polveri. Tale metodo ha come finalità principali quella di permettere lo studio strutturale delle fasi cristalline e l'analisi quantitativa di miscele polifasiche anche in presenza di fase amorfa.

3.12.2 Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM).

La microscopia elettronica a trasmissione consente di ottenere le informazioni sulle caratteristiche dei materiali sia dal punto di vista morfologico, (dimensioni dei grani e analisi dei difetti), che dal punto di vista cristallografico. A differenza dei più comuni strumenti ottici, il sistema radiante, ottenuto per riscaldamento sottovuoto di un filamento di tungsteno (effetto termoelettrico), è costituito da un fascio di elettroni. Questo, focalizzato tramite lenti elettromagnetiche, attraversa il campione fornendo un'immagine relativa alla struttura interna dello stesso. Per l'analisi una goccia di una soluzione in cloroformio del campione da analizzare viene posta su una griglia di rame su cui viene depositato un film di carbonio amorfo (Fig. 32).

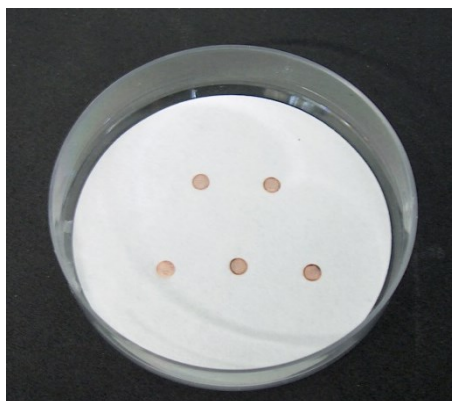


Figura 32 - Campioni depositati su griglia di rame per osservazione al TEM.

Lo strumento utilizzato, Philips EM208S, con una tensione massima di accelerazione del fascio elettronico di 100 Kv è dotato di una telecamera MegaView che ha permesso la digitalizzazione delle micrografie.

Dall'analisi TEM, si possono ricavare le dimensioni delle particelle e la loro distribuzione statistica: ciò consente di costruire delle curve di calibrazione sperimentali in cui le dimensioni dei cristalli sono correlate alla posizione del picco a più bassa

energia nello spettro di assorbimento (dimensione media), e al suo allargamento (size distribution). L'analisi delle micrografie ottenute è stata compiuta mediante un adeguato programma di analisi SigmaScan Pro 5 per la trasformazione delle informazioni visuali in elaborazioni statistiche e grafici.

3.12.3 Microscopia a Scansione Elettronica (SEM).

La microscopia a scansione elettronica (SEM) è un tipo di microscopia elettronica. Il microscopio non sfrutta la luce come sorgente di radiazioni ma un fascio di elettroni che colpiscono il campione. Dal campione vengono emesse numerose particelle fra le quali gli elettroni secondari. Questi elettroni vengono rilevati da uno speciale rivelatore e convertiti in impulsi elettrici. Il fascio non è fisso ma viene fatto scandire: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Il segnale degli elettroni secondari viene mandato ad uno schermo (un monitor) dove viene eseguita una scansione analogica. Il risultato è un'immagine in bianco e nero che ha caratteristiche simili a quelle di una normale immagine fotografica. Per questa ragione le immagini SEM sono immediatamente intelligibili ed intuitive da comprendere.

Il potere di risoluzione di un normale microscopio elettronico SEM a catodo di tungsteno si aggira intorno ai 5 nm, ma alcuni modelli arrivano a 1 nm. L'immagine SEM ha un'elevata profondità di campo. Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni), e deve essere conduttivo (oppure metallizzato), altrimenti produce cariche elettrostatiche che disturbano la rivelazione dei secondari.

Gli altri segnali emessi dal campione in seguito all'eccitazione del fascio sono: elettroni riflessi (fenomeno di backscattering), elettroni channelling, raggi X, catodoluminescenza, correnti indotte dal fascio e per alcuni tipi di campioni, anche

elettroni trasmessi. Questi segnali possono essere rivelati da appositi rivelatori/apparecchiature e sono usati in numerose tecniche di misura quali: catodoluminescenza, EBIC, Spettroscopia EDX.

I nostri campioni sono stati tutti esaminati con un microscopio SEM del tipo Cambridge S630 essi sono stati preparati per l'osservazione ponendone dei frammenti sopra uno stub di alluminio, su un disco biadesivo di grafite, ed osservati dopo un processo di grafitizzazione.

3.12.4 Spettroscopia a Dispersione di Energia a Raggi X (EDX).

Con il termine spettroscopia EDX o spettroscopia EDS si indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di Raggi X generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione.

La strumentazione è comunemente costituita da un microscopio elettronico a scansione tipo SEM-EDX. Schematicamente si può descrivere il principio di funzionamento nel seguente modo: un emettitore costituito da un filamento di tungsteno, o di esaboruro di lantanio, più costoso ma con migliore rendimento energetico con guadagno in termini di sensibilità, che viene portato oltre i 1000 °C per riscaldamento elettrico, funge da sorgente di elettroni per effetto termoionico. Il fascio elettronico così generato viene dapprima accelerato da una differenza di potenziale di 0,3-30 KVe quindi passa prima attraverso un collimatore elettromagnetico per essere deflesso, in modo da generare la scansione, e finalmente collimato verso il piatto contenente il campione in esame.

Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, può essere del tipo a dispersione di lunghezza d'onda (WDS) o a dispersione di energia (EDS), ognuno con rispettivi pro e contro:

- Rivelatore WDS: sfrutta le caratteristiche ondulatorie dei fotoni X. È costituito da un cristallo ricurvo, il "cerchio di Rowland", con un determinato passo d del reticolo cristallino, sul quale sono disposti il campione e il contatore di fotoni. Seguendo la legge di Bragg, solamente una determinata lunghezza d'onda sarà riflessa sul contatore, lunghezza d'onda che può essere variata ruotando il rivelatore.
- Rivelatore EDS: sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un opportuno materiale. È caratteristicamente rappresentato da un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di $-192\text{ }^{\circ}\text{C}$ con azoto liquido. Il cristallo di germanio ad elevata purezza rappresenta una moderna evoluzione più efficiente. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione di corrente elettrica, che viene sensibilmente amplificata, generata per interazione tra fotoni e cristallo. Sono i rivelatori attualmente più utilizzati.

Tutto l'apparato del microscopio presenta all'interno un vuoto di 10^{-4} - 10^{-6} mbar generato da una pompa ionica, in modo tale da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose, effetto spurio. Uno schermo fluorescente fornisce la classica immagine generata dal SEM.

Le applicazioni pratiche sono principalmente rivolte alla caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e all'analisi elementare, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce. Con l'ausilio di opportuno software è anche possibile un approccio quantitativo sulla base della legge di Lambert-Beer. La SEM-EDX è poi uno strumento

fondamentale, nell'ambito della scienza dei materiali, per la caratterizzazione qualitativa e quantitativa delle leghe metalliche e per la determinazione della purezza dei metalli.

3.12.5 Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare – Spettroscopia Y di Correlazione (NMR-COSY).

La spettroscopia NMR-COSY (Spettroscopia Y di Correlazione) è una delle principali tecniche di spettroscopia di risonanza magnetica nucleare bidimensionale (2D-NMR) che permettono indagini strutturali delle molecole e che si basano sull'accoppiamento del normale spettro NMR con un altro relativo ad un'altra radiazione in modo da ottenere uno spettro bidimensionale. L'acquisizione dei dati si basa sulla trasformata di Fourier applicata a due impulsi di differenti frequenze. Lo spettro ottenuto è quindi in tre dimensioni, in ascissa ed ordinata sono riportati due spettri NMR frutto di un'analisi su uno stesso campione. Per bidimensionale si intende che le due frequenze presentano due diverse scale dei tempi indipendenti.

3.13 Tecniche di caratterizzazione ottica.

3.13.1 Spettrofotometria UV-Visibile.

Le proprietà di assorbimento dei nanocompositi sintetizzati e dei relativi precursori sono state studiate mediante l'acquisizione degli spettri di assorbimento nel range UV-Visibile. Lo strumento utilizzato per tale misure (PerkinElmer, Lambda 850) è schematizzato in figura 33.

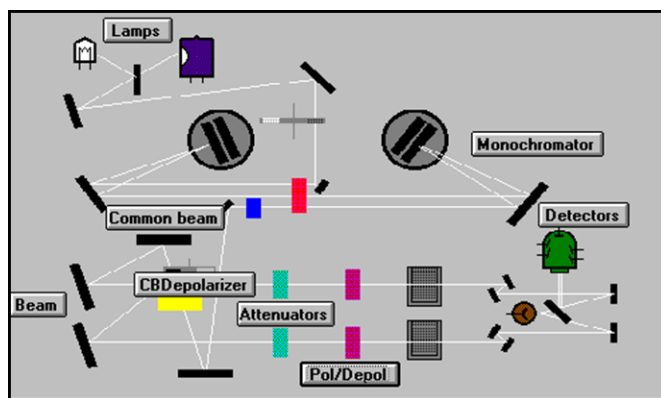


Figura 33 - Schema dello spettrofotometro UV-Visibile(PerkinElmer, Lambda 850).

Le sorgenti luminose utilizzate sono due lampade:

- i) una lampada al tungsteno per emissioni nella regione del visibile che copre un intervallo di lunghezze d'onda compreso fra 930 e 330 nm.
- ii) una lampada al deuterio (un isotopo dell'idrogeno) la quale emette in modo continuo al di sotto dei 400 nm fino a 175 nm.

Il raggio che proviene dalla sorgente viene inviato al monocromatore, che scompone la radiazione policromatica in bande il più possibile monocromatiche. Il raggio uscente dal monocromatore viene sdoppiato; i due raggi vengono inviati, uno al campione e uno al bianco. Questi tipi spettrofotometri, detti a doppio raggio, consentono di registrare lo spettro in modo automatico e permettono di compensare automaticamente le fluttuazioni della lampada. Il segnale raccolto dal rilevatore viene inviato quindi al sistema di elaborazione dati.

Lo strumento è dotato di un particolare sistema per l'alloggiamento di campioni allo stato solido (Fig 34).

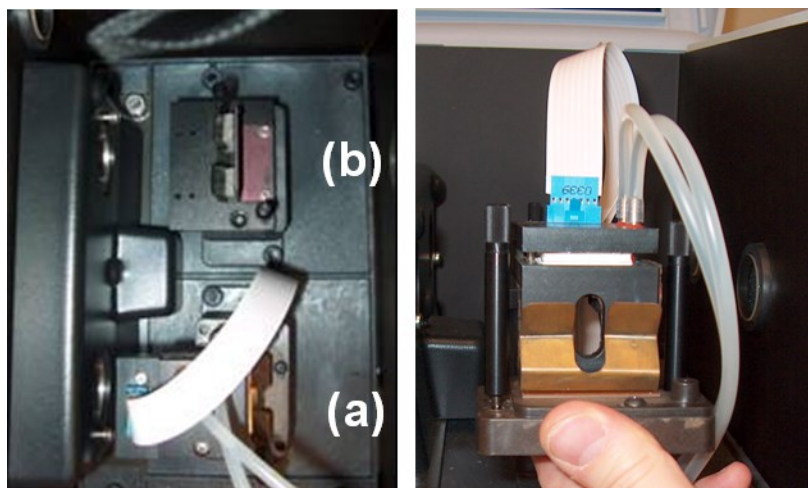


Figura 34 - Zona per l'alloggiamento a) campione b) riferimento. A destra un particolare del portacampione.

Questo tipo di alloggiamento è risultato particolarmente adatto per fare le misure sui nostri campioni, in quanto, è stato possibile posizionare il campione nell'alloggiamento a dello strumento mentre nell'alloggiamento b è stato possibile posizionare un film di sola matrice (Fig 34). In questo modo è stato possibile sottrarre il contributo della matrice durante l'acquisizione dello spettro.

3.13.2 Spettrofluorimetria UV-Visibile.

Le proprietà di luminescenza sono state studiate mediante l'acquisizione degli spettri di emissione a temperatura ambiente. Lo strumento (PerkinElmer, LS55) schematizzato in figura 35 è dotato di una lampada allo Xenon che invia una radiazione ad alta energia sul campione. Tra la lampada e la cella di misura è posizionato un primo monocromatore che serve a selezionare la lunghezza d'onda d'eccitazione, mentre un secondo monocromatore è posto tra la cella e il rivelatore di fluorescenza e serve a selezionare quella di emissione. Il secondo monocromatore è posto a 90° rispetto alla direzione del fascio di luce incidente in modo da minimizzare la quantità di fotoni che provenendo dalla sorgente, possono raggiungere il detector.

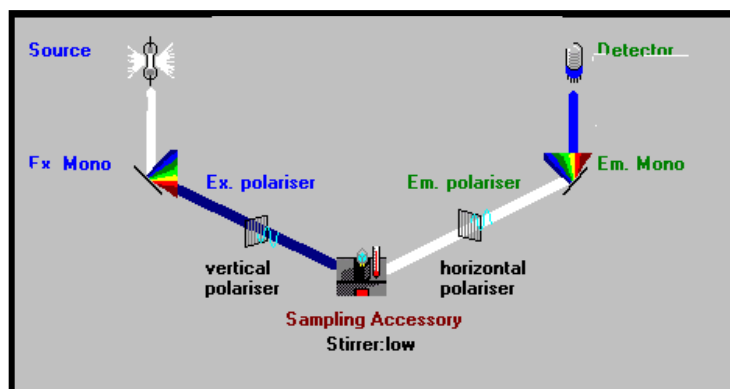


Figura 35 - Schema dello spettrofluorimetro: 1) lampada, 2) monocromatore di eccitazione 3) monocromatore di emissione, 4) reticolo, 5) divisore del fascio, 6) tubo fotomoltiplicatore di riferimenti, 8) riflettore totale 9) cella di compensazione dell'assorbanza, 10) comportamento del campione.

Il campione può essere illuminato con un'eccitazione in un range tra [200; 800nm] e lo spettro di emissione può essere acquisito in un range che va tra [200; 900nm] grazie all'ausilio di un particolare fotomoltiplicatore (R928) aggiunto allo strumento che ha permesso di estendere il range d'acquisizione che inizialmente arrivava ai 650 nm.

La precisione dello spettro è di $\pm 0,1$ nm e la riproducibilità di $\pm 0,5$ nm. Un particolare sistema per l'alloggio del campione di cui è dotato lo strumento consente di ottenere spettri di emissione anche su film (Fig 36).



Figura 36- Sistema per l'alloggio del campione in dotazione allo spettrofluorimetro (PerkinElmer, LS55).

La possibilità di analizzare i campioni allo stato solido, tuttavia, ha provocato l'inconveniente di non poter fare valutazioni sull'efficienza quantica del fenomeno osservato in quanto non è stato possibile trovare un sistema solido che potesse fare da

riferimento. I più comuni riferimenti per queste misure, quali la rodamina, la fluoresceina, ecc. vengono utilizzate disciolte, a concentrazioni note, in un opportuno solvente.

Il software FL WinLab, che gestisce lo strumento, permette di fare non solo dei semplici spettri di emissione e di eccitazione ma anche di analizzare il campione con una funzionalità 3D. Tale funzionalità permette di acquisire gli spettri di emissione in un fissato range variando con un incremento costante della lunghezza d'eccitazione. Il risultato di tale caratterizzazione è una mappa da cui è possibile avere delle preliminari informazioni sulla presenza di un picco d'emissione nel range delle lunghezze d'onda d'interesse e valutare la migliore lunghezza d'eccitazione a cui si ha il massimo d'intensità nell'emissione.

3.14 Tecniche di caratterizzazione termica.

3.14.1 Analisi Termogravimetrica (TGA).

La termogravimetria è una metodica di analisi nella quale si effettua la registrazione continua delle variazioni di massa di un campione, in atmosfera controllata e in funzione della temperatura o del tempo. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e sulle ordinate la variazione di massa come valore assoluto percentuale; tale grafico viene anche definito curva di decomposizione termica.

La strumentazione utilizzata per la termogravimetria è composta da quattro parti:

- una bilancia termica;
- un forno;

- un sistema di gas di spurgo che assicura un ambiente inerte o reattivo a seconda del caso;
- un computer per il controllo dello strumento.

Attualmente i ricercatori hanno a disposizione strumenti che racchiudono tali componenti in un unico apparecchio.

Le bilance disponibili per tali tipi di analisi hanno range operativo compreso tra 5-20 mg, anche se per esigenze specifiche ci sono bilance che arrivano fino a 100 g. Nella termobilancia il campione è posto nel forno, mentre il resto è isolato termicamente. Una variazione di massa del campione produce una deflessione del giogo che va a interporre un otturatore tra la lampada ed uno dei due fotodiodi. La conseguente variazione di corrente del fotodiodo viene amplificata e inviata ad una bobina situata tra i poli di un magnete permanente. Il campo magnetico generato dalla corrente nella bobina riporta il giogo nella sua posizione originale. La corrente amplificata dai fotodiodi viene misurata e tradotta in massa o perdita di massa tramite il sistema di elaborazione.

Il forno opera solitamente nel range compreso tra temperatura ambiente e 1500 °C, con una velocità di riscaldamento che può essere variata da poco più di zero fino a 200 °C al minuto.

Solitamente vengono utilizzati azoto o argon per spurgare il forno e prevenire l'ossidazione del campione. In altri casi si può anche alimentare ossigeno se si vogliono studiare fenomeni di ossidazione. La presenza, all'interno del forno, di un'atmosfera inerte favorisce lo svolgimento dei gas di decomposizione del campione, che altrimenti verrebbe ostacolato dalla saturazione dell'ambiente.

Le informazioni ottenibili con il metodo termogravimetrico sono limitate rispetto ad altri metodi termici quali la calorimetria differenziale a scansione (Differential Scanning Calorimetry o DSC). Questo tipo di analisi è perciò limitato allo studio dei fenomeni di decomposizione, di ossidazione, di perdita del solvente di cristallizzazione, di sostanze polimorfe o pseudopolimorfe e dei rapporti stechiometrici sui composti idrati. I termogravigrammi forniscono informazioni sui meccanismi e sulle cinetiche di decomposizione delle molecole, tanto che possono essere utilizzati per il riconoscimento delle sostanze.

Generalmente, le prove TGA sui nostri campioni, sono state condotte sia in flusso di N₂ che di aria alla velocità tipica di 10°C/min, con lo strumento TA Instruments 2950.

3.14.2 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC).

La calorimetria differenziale a scansione, nota anche con l'acronimo DSC (dall'inglese differential scanning calorimetry) è la principale tecnica di analisi termica utilizzabile per caratterizzare molti tipi di materiali (tra cui: polimeri, metalli e materiali ceramici).

Il principio di base di questa tecnica consiste nel ricavare informazioni sul materiale riscaldandolo o raffreddandolo in maniera controllata. In particolare il DSC si basa sulla misura della differenza di flusso termico tra il campione in esame e uno di riferimento mentre i due sono vincolati ad una temperatura variabile definita da un programma prestabilito.

La misura differenziale del sistema è estremamente importante sia dal lato teorico che dal lato pratico, perché il segnale risultante può essere studiato indipendentemente da tutti quegli effetti termici esterni al sistema che si ripercuotono in modo eguale sui due

campioni permettendo di ricevere in output il comportamento proprio del materiale, o della porzione di materiale, indipendentemente dalle condizioni di prova.

La macchina viene predisposta mettendo sugli alloggiamenti due crogioli identici (detti coppelline) scelti in modo da resistere alle temperature di prova senza interagire con il campione in esame. Uno dei due crogioli rimarrà vuoto in quanto servirà come riferimento per la misura differenziale. Se la macchina a disposizione è fornita di bilancia è meglio caricare il materiale solo dopo aver tarato la bilancia con il peso dei crogioli vuoti in modo da avere una misura precisa della massa inserita del campione.

Tramite l'unità di controllo si chiude ermeticamente la fornace in modo da isolare l'ambiente di prova dall'esterno. Una volta inserito il programma termico (solitamente una rampa lineare di temperatura), all'interno della fornace contenente il materiale da analizzare viene creata un'atmosfera inerte con un flusso continuo ed uniforme di Ar o N₂. Una volta iniziata la prova, il calore ceduto dalla fornace riscalda sia il campione che il provino di riferimento in egual modo. Ogni variazione di temperatura tra i due è dovuta a fenomeni che insorgono nel materiale da analizzare: una reazione esotermica innalzerà la temperatura del campione mentre una endotermica farà l'opposto.

Durante tutto l'arco dell'esperimento un sistema di termocoppie raccoglie i dati di temperatura e li invia ad un elaboratore che mediante un apposito software li elabora per generare l'output per l'utente. Una volta terminata la prova il sistema di raffreddamento permette all'operatore di aprire la macchina e rimuovere i crogioli.

Introducendo delle opportune approssimazioni, è possibile analizzare quantitativamente il meccanismo di funzionamento del calorimetro dimostrando che il flusso termico differenziale (dato dalla differenza tra il flusso di calore che dovrebbe essere erogato dallo strumento al campione ed al provino di riferimento in modo da mantenerli in

equilibrio termico secondo lo schema di temperature impostato per la prova) è direttamente proporzionale alla differenza di temperatura tra campione di riferimento e campione in analisi.

È quindi giustificato il principio di funzionamento dello strumento che misura tramite termocoppie la differenza di temperatura tra il campione e il riferimento per stimare il flusso termico delle reazioni che avvengono all'interno del materiale in quanto direttamente proporzionali tra loro.

Sono state condotte diverse prove di caratterizzazione DSC, con lo strumento TA Instruments 2920, a varie velocità di riscaldamento e/o raffreddamento (da 1-20 °C/min) , usando capsuline ermetiche forate.

3.15 Tecniche di caratterizzazione termoelettrica.

La caratterizzazione termoelettrica in questo lavoro di tesi, è stata effettuata sulle pasticche di Bi, sintetizzate a partire dalla polvere nanoscopica ottenuta dalla decomposizione termica del dodecil-mercaptide di Bi. Essa è stata realizzata mediante misure di resistenza elettrica DC e del coefficiente di Seebeck, al fine di investigare il comportamento della resistenza elettrica in funzione della temperatura. La resistenza è stata misurata da una sonda convenzionale a due punte, con misurazioni DC effettuate a temperatura ambiente e a 77 K, in una stazione di misurazione, con un errore che non ha superato il $\pm 5\%$. In pratica, la resistenza delle pasticche è stata determinata da misure di corrente attraverso un intervallo di tensione applicata (± 10 V), usando un picoamperometro ad alta risoluzione (Keithley 6847). La dipendenza della resistenza dalla temperatura è stata ottenuta raffreddando la pasticca di Bi da 280 a 80 K, sotto vuoto e ad un voltaggio costante pari ad 1 V, usando una stazione di misurazione criogenica. Il coefficiente di Seebeck ($S = \Delta V / \Delta T$) è stato determinato per mezzo di uno

Z-Meter modificato (referenza Gromov et al 2001), come primo screening parametrico dell'incremento dell'efficienza termoelettrica. Un piccolo voltaggio AC è stato applicato alla pasticca di Bi durante la misurazione, inducendo così un gradiente di temperatura lungo il suo spessore, attraverso l'effetto Peltier. La corrente è stata periodicamente disconnessa per misurare la differenza di temperatura indotta attraverso la pasticca ed il voltaggio di Seebeck generato al contempo. L'effettivo coefficiente di Seebeck è stato valutato fittando linearmente il voltaggio di Seebeck in funzione della differenza di temperatura.

3.15 Tecniche di caratterizzazione antimicrobica.

Tali tecniche sono state utilizzate per verificare l'efficacia antisettica dei films di nanocomposito Ag/PS prodotti dalla decomposizione termica del Ag(hfac)(COD) in PS.

La coltura originale di Escherichia Coli è stata fatta in un brodo sterile lisogeno LB (Invitrogen Life Corporation, California, USA) in tubi sterili partendo da diluizioni di 10^{-2} ed incubato per 24 h a 37°C , sotto lieve agitazione. Quindi 1 ml di questa coltura di partenza è stata trasferita in 9 ml di brodo fresco in triplice copia, per ognuno dei trattamenti analizzati con il metodo torbidimetrico.

Mediante analisi spettrofotometriche l'accresciuta torbidità della lettura riflette l'indice della crescita batterica ed il numero di cellule (biomassa) e l'ammontare della luce trasmessa decresce al crescere della popolazione cellulare. L'assorbanza o densità ottica (O.D.) è stata letta alla lunghezza d'onda di 540 nm e fornisce una misura indiretta del numero di E. Coli presenti. A tal fine, l'assorbanza di 1 ml di ogni campione preparato precedentemente, è stata misurata mediante uno spettrofotometro (Biorad, Denmark). La misura spettrofotometrica è stata fatta standardizzando la macchina sul brodo sterile

di nutriente, ponendo la sua concentrazione uguale a zero. Le misure spettrofotometriche sono state effettuate a 16, 24, 48 h di incubazione con differenti composizioni dei film di nanocomposito Ag/PS, e sono state ripetute per ogni trattamento.

L'analisi spettrofotometrica è stata condotta in parallelo con il test vivo/morto BacLight per la vitalità batterica condotto con il microscopio a fluorescenza (Invitrogen Life Corporation, California, USA), che permette un monitoraggio della vitalità batterica, veloce ed altamente sensibile, sia qualitativo che quantitativo; tale vitalità batterica espressa in funzione dell'integrità della membrana cellulare. Questa metodica è basata su due acidi nucleici che hanno proprietà di coloranti: il colorante verde fluorescente SYTO 9 e quello rosso fluorescente, ioduro di propidio, che differiscono nella loro abilità di penetrare le cellule batteriche sane. Il colorante SYTO 9 marca i batteri vivi, al contrario dello ioduro di propidio che penetra solo nei batteri con membrane danneggiate. Delle analisi quantitative sono state effettuate mediante una camera Bürker di conteggio cellulare, sulle colture batteriche colorate vive/morte dopo 16, 24 e 48 h, di incubazione con i films di nanocomposito Ag/PS, confrontandole con i trattamenti con il bianco e con dell'argento puro in polvere. I risultati sono stati espressi come percentuale di batteri vivi o morti, calcolati sul numero totale di cellule. I massimi di eccitazione/emissione per il SYTO 9 sono 480/500 nm, mentre per lo ioduro di propidio 490/635 nm. Operativamente si è misurato con un spettrofotometro a fluorescenza, di ogni sospensione cellulare, lo spettro di emissione di fluorescenza, eccitando a 470 nm e verificando le emissioni presenti dai 490 ai 700 nm. Si è calcolata la frazione dell'intensità integrata della porzione di ogni spettro tra 510-540 nm (emissione verde) rispetto a quella tra i 620-650 nm (emissione rosso) per ogni sospensione batterica.

Infine si è diagrammata tale frazione della fluorescenza verde integrata rispetto a quella rossa, contro la percentuale di cellule vive nella sospensione di E. Coli.

CAPITOLO 4 : Risultati Sperimentali e discussione in relazione alle proprietà funzionali.

4.1 Introduzione.

Tutte le fasi di sintesi del nanocomposito e/o della nanostruttura sono state accompagnate da un'accurata caratterizzazione. Sono state analizzate le caratteristiche termiche e diffrattometriche dei precursori delle nanostrutture e dei nanocompositi metallo-polimero (sui sali d'oro, sugli acetilacetoni e sui mercaptidi). Ovviamente anche il nanocomposito o la nanostruttura finale sono stati caratterizzati sia per avere indicazioni morfologiche strutturali mediante microscopia a trasmissione (TEM) ed ad alta risoluzione (HRTEM) e diffrattometria a raggi X sia per avere informazioni relative alle loro proprietà ottiche mediante spettroscopia in assorbimento e in emissione e sono anche state condotte specifiche caratterizzazioni, laddove necessario, microscopiche a scansione elettronica (SEM), elettriche (misurazione della resistività e del coefficiente di Seebeck), spettroscopiche di risonanza magnetica nucleare (tecnica Cosy) e biologiche di antietà (test dead-alive cells e torbidimetrici) per evidenziare al meglio le proprietà funzionali degli specifici nanocompositi e delle nanostrutture create.

4.2 Nanocompositi da Sali di Oro –Caso studio : Nanocomposito (Oro in Polistirene ottenuto a partire da Acido Tetracloroaurico Triidrato).

Mediante decomposizione termica del sale d'oro acido tetracloroaurico in polistirene, sono stati generati dei film di nanocomposito di Au in Polistirene. Contemplando questa

tecnica, l'annealing del sale metallico direttamente in polimero, senza agente capping, si sono originati dei nanocristalli di Au con dimensioni abbastanza grandi (oltre i 40 nm) e con morfologia non controllata. Tali sistemi possono trovare applicazione come cristalli catalizzatori per la conversione ossidativa del monossido di carbonio ad anidride carbonica a basse temperature. Sono state condotte analisi termiche (TGA-DSC) sul precursore, sale di oro, analisi morfologiche-strutturali (XRD, TEM) ed ottiche sul nanocomposito di oro in polistirene.

4.2.1 Caratterizzazioni termiche dell'acido tetracloroaurico triidrato.

L' $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, non è termicamente stabile e di conseguenza si decompone intorno ai 150°C , originando atomi di Au ed alcuni sottoprodotti gassosi (Cl_2 ed HCl). Le migliori condizioni per la termolisi dell'acido tetracloroaurico triidrato sono state stabilite mediante un'analisi termogravimetrica (TGA, figura 37). In particolare il processo di decomposizione termica, ha mostrato tre fasi successive : (i) una deidratazione dell' $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con la perdita simultanea di HCl e la formazione del sale AuCl_3 , (ii) la perdita del cloro gassoso con la formazione di AuCl , (iii) la perdita dell'ulteriore cloro gassoso con la formazione dell'Au metallico zerovalente. I processi coinvolti sono fortemente esotermici, così come appare evidente dallo studio dell'analisi di calorimetria a scansione differenziale DSC (figura 38).

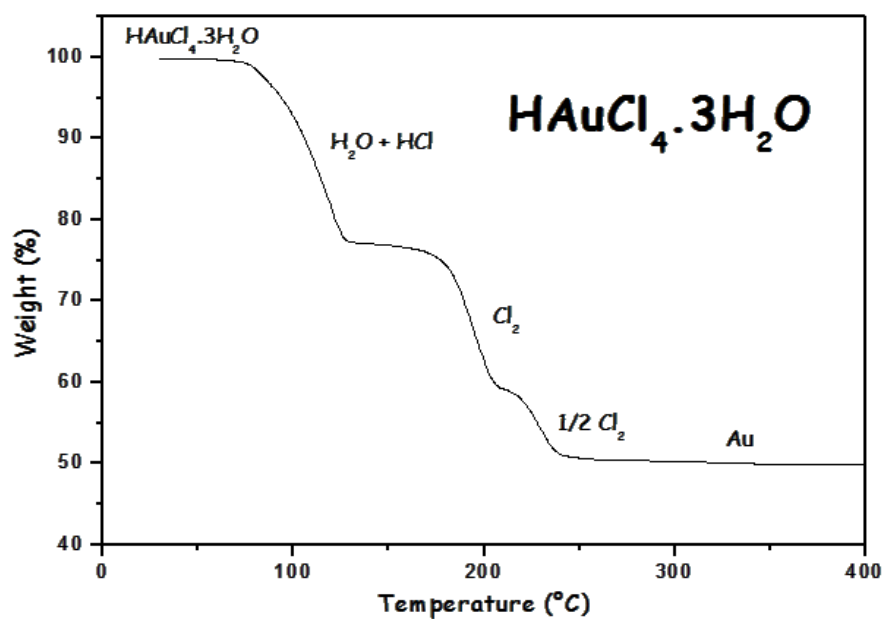


Figura 37 – Curva di analisi TGA condotta su un campione di $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sotto flusso di N_2 a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

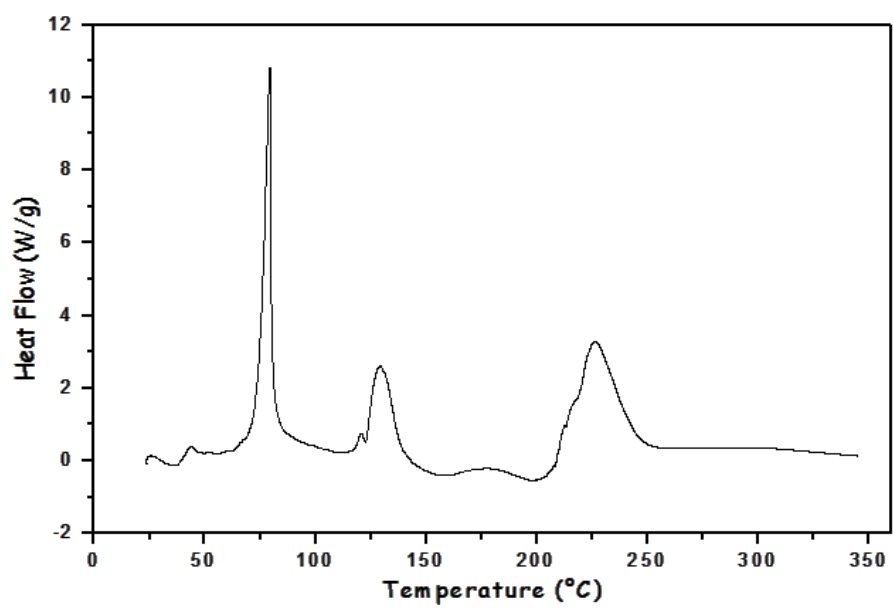


Figura 38 - Curva di analisi DSC condotta su un campione di $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, con velocità di $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.3.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito (Au in PS) ottenuto a partire dall' $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

In figura 39, sono riportati i profili sperimentali XRD, per le differenti concentrazioni in peso di precursore di Au (linee colorate), dei vari campioni di nanocomposito di Au in PS, insieme con i corrispondenti fit (linee nere). I picchi attesi per un campione di polvere di oro sono riportati come barre punteggiate. La dimensione media dei domini cristallini di Au è derivata dal fit effettuato con il programma (FullProf) degli interi profili XRD. Una probabile forma anisotropa è rivelata dalla differenza nel valore apparente di dimensione lungo le direzione cristallografiche (111) e (200). Non ci sono differenze significative osservate lungo tutti i campioni eccetto per la dimensione derivata dal campione generato dallo 0,2 % in peso di precursore di oro; tale misurazione è infatti influenzata dalla ridotta frazione di particelle di Au campionata dal fascio di raggi X, a causa della più bassa concentrazione di oro.

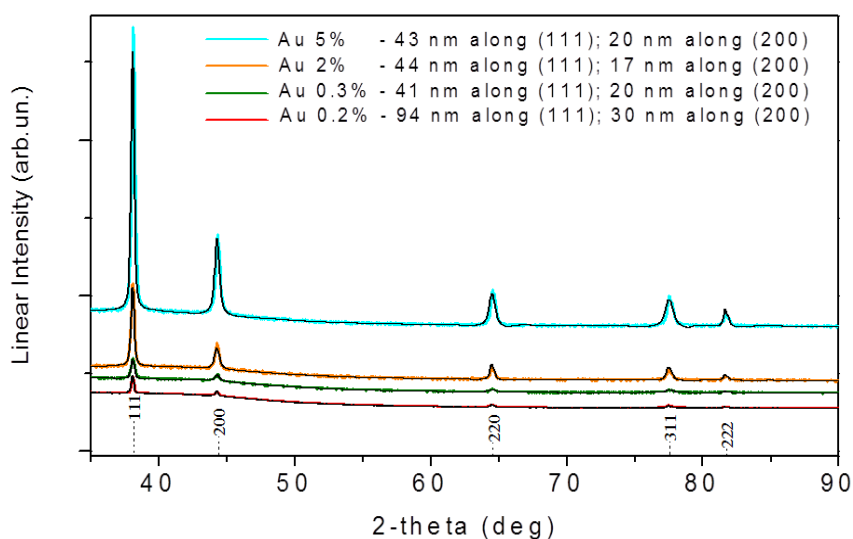


Figura 39 – Diffattogrammi XRD, dei campioni di Au/PS ottenuti dalla termolisi di blends di $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /PS a varie concentrazioni in peso di precursore di oro, correlati alle dimensioni medie valutate di ogni campione di nanocomposito.

Una micrografia TEM (figura 40) del campione di nanocomposito Au/PS ottenuto a partire da una concentrazione in peso del 2% di precursore di oro, mostra un andamento morfologico dei nanocristalli di forma regolare ma varia (triangoli, pentagoni), con una dimensione media delle particelle in accordo con i risultati dell'analisi diffrattometrica precedente.

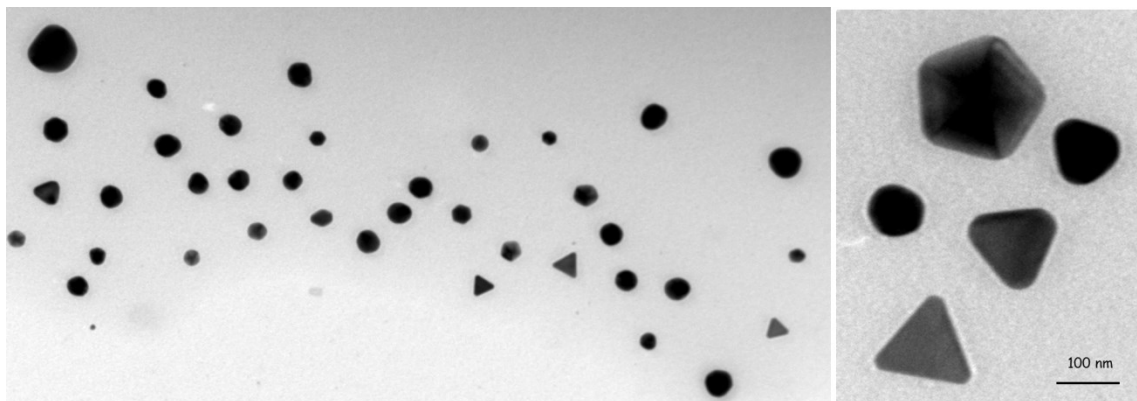


Figura 40 – Micrografia TEM rappresentativa di un campione di nanocomposito Au/PS ottenuto a partire dal 2% in peso di precursore di Au, visione d'insieme e particolare in cui si evidenziano le forme e la dimensione delle famiglie nanocristalline principali.

4.3.3 Caratterizzazioni ottiche del nanocomposito (Au in PS) ottenuto a partire dall' $\text{AuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Dalle caratterizzazioni ottiche di spettrofotometria di assorbimento UV-Vis (figura 40bis) effettuate su un campione di nanocomposito di Au/PS, generato dal 2% in peso di precursore di Au, è evidenziato il picco di risonanza plasmonica di superficie, tipico delle nanoparticelle di Au superiori ai 30 nm, intorno ai 565 nm di lunghezza d'onda, dato confermato anche dall'evidente proprietà ottica (colorazione blu intensa) manifestata dallo stesso campione.

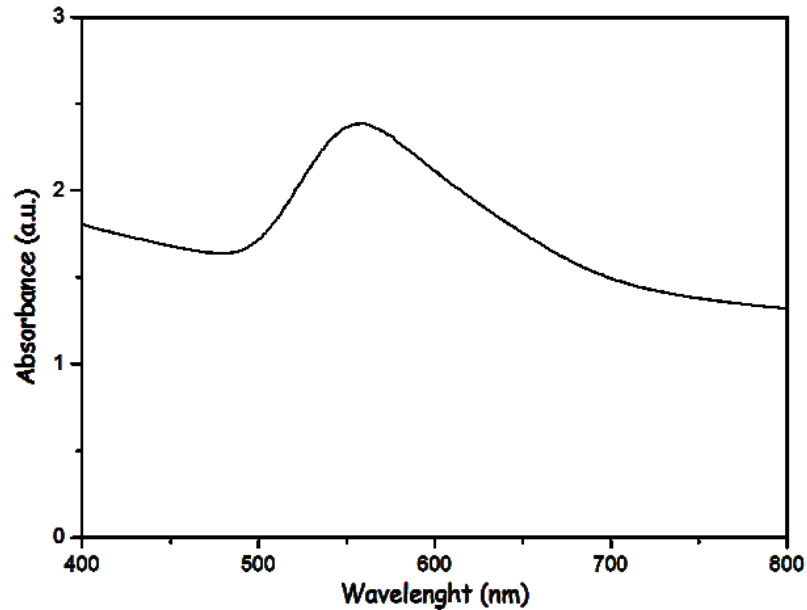


Figura 40bis – Spettro ottico di assorbimento nel visibile di una campione di film di nanocomposito di Au/PS ottenuto a partire dal 2% in peso di precursore di oro.

4.3 Nanocompositi da acetilacetonati – Primo Caso studio : Nanocomposito (Argento in Polistirene ottenuto a partire da Acetilacetato di Argento).

In questo primo caso studio è stata illustrata la sintesi di nanocompositi di argento plasmonico mediante una degradazione termica ad alta energia, dell'acetilacetonato di argento (Agacac), in una matrice polimerica di polistirene. Questa tecnologia ha dimostrato un'eccezionale flessibilità nell'adattare su misura la densità numerica delle nanoparticelle inglobate per tutte le concentrazioni di precursore sperimentate (non superiori al 2% in peso di Agacac per problemi di solubilità nella matrice polimerica). Le condizioni di processo hanno garantito la sintesi di nanoparticelle non coalescenti le une con le altre di dimensione minore di 40 nm, elemento chiave per ottenere una singola e

stretta risonanza plasmonica di superficie (SPR), ed un'interferenza limitata attraverso tutto lo spettro del visibile. La tecnologia sviluppata, essendo compatibile con la tecnologia di microlavorazione a macchina di superficie, può essere semplicemente utilizzata per lo sviluppo di limitatori ottici su misura, estremamente sottili, o filtri colore per la produzione di MEMS e NEMS ottiche.

Il precursore è stato investigato mediante studi calorimetrici (TGA e DSC) e morfologici-strutturali (XRD), mentre il nanocomposito ha avuto un'accurata analisi morfologico-strutturale (XRD, TEM, HRTEM, EDS) ed ottica (spettri ottici di assorbimento nell'UV-Vis).

4.3.1 Caratterizzazioni termiche dell'acetilacetato di Argento e del nanocomposito (Ag in PS) ottenuto a partire dall'Agacac.

Prima del trattamento termico a cui sono stati sottoposti i campioni, la reazione di termolisi del precursore è stata studiata in presenza di aria e senza la matrice di polistirene al fine di identificare la temperatura ottimale del processo e la sua durata. Dal DSC della figura 41a) si evince che la reazione di termolisi dell'Agacac, in presenza di aria, avviene velocemente in un scoppio quando il materiale raggiunge la temperatura di 140°C; a questa temperatura il precursore scambia tutto il calore di reazione in pochi secondi con l'ambiente. Tuttavia nell'intervallo di temperatura 150-300°C il campione non scambia calore con l'ambiente ma, allo stesso tempo, esso perde peso (come appare dalla misura TGA) e i sottoprodotti volatili hanno bisogno di qualche minuto per evaporare. La figura 41b) riporta il calore di reazione scambiato durante la termolisi dell'Agacac disciolto in PS (1.2% in peso). La reazione chimica ha luogo approssimativamente alla stessa temperatura, ma il calore è rilasciato più lentamente dal campione, considerando che il PS rilascia calore più lentamente che l'aria, con una buona approssimazione si può assumere che la termolisi del campione

con 1.2% in peso di Agacac in PS dura meno di 5 minuti a 140°C. Quindi , al fine di ottenere nanoparticelle di Ag di dimensioni molto piccole, è richiesta un'alta velocità di nucleazione e il trattamento termico delle blend di Agacac/PS deve essere condotto isotermicamente a 200°C.

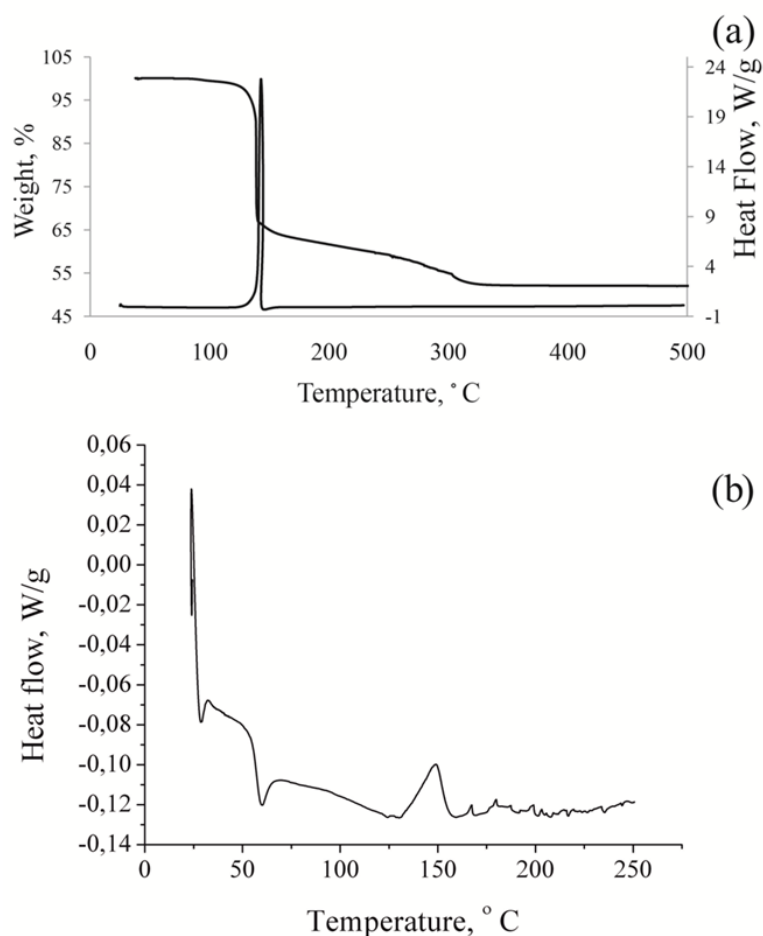


Figura 41 - Curve DSC-TGA($v=0,16^{\circ}\text{C/s}$) di un campione di Agacac puro in aria (a); e curva DSC del nanocomposito ottenuto a partire da 1.2% in peso di Agacac (b).

4.3.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito (Ag in PS) ottenuto a partire dall'Agacac.

La figura 42b) mostra il modello XRD del nanocomposito Ag-PS sviluppato a partire dall' 1.2% in peso di Agacac. Il picco largo centrato a $2\theta \sim 18$ è tipico del polistirene.

Gli altri picchi stretti ed intensi corrispondono alle nanoparticelle metalliche di argento. Non è presente traccia di precursore non reagito. I dati XRD sono in accordo con la linea di scansione dell' EDXS eseguita su una singola nanoparticella (vedi figura 42c) con una risoluzione spaziale di 5 Å come appare dalla figura 42d. In particolare la figura 42d mostra la variazione di composizione (percentuale atomica) dell'Argento. Come ci si aspetta, una significativa crescita nel segnale dell'Argento è osservata quando la linea della scansione viene eseguita attraverso le nanoparticelle.

Al fine di dettagliare la nanoscala e di quantificare la dimensione, la forma e la distribuzione dei diametri delle nanoparticelle così come la loro spaziatura e la loro dispersione omogenea dentro al fascio della matrice sensibile, sono state usate tecniche speciali di microscopia. Il TEM è stato fatto a bassa dose in modalità STEM: le immagini sono state realizzate usando la tecnica HAADF per ottenere opportune immagini ad alta risoluzione con un contrasto di numero atomico a bassi tempi di esposizione; la spettroscopia è stata ottenuta in modalità STEM con accettabili velocità di raggi x a tempi molto bassi di linea di scansione. Queste strategie di bassa dose di HAADF/STEM ha limitato il danneggiamento del nanocomposito polimerico .

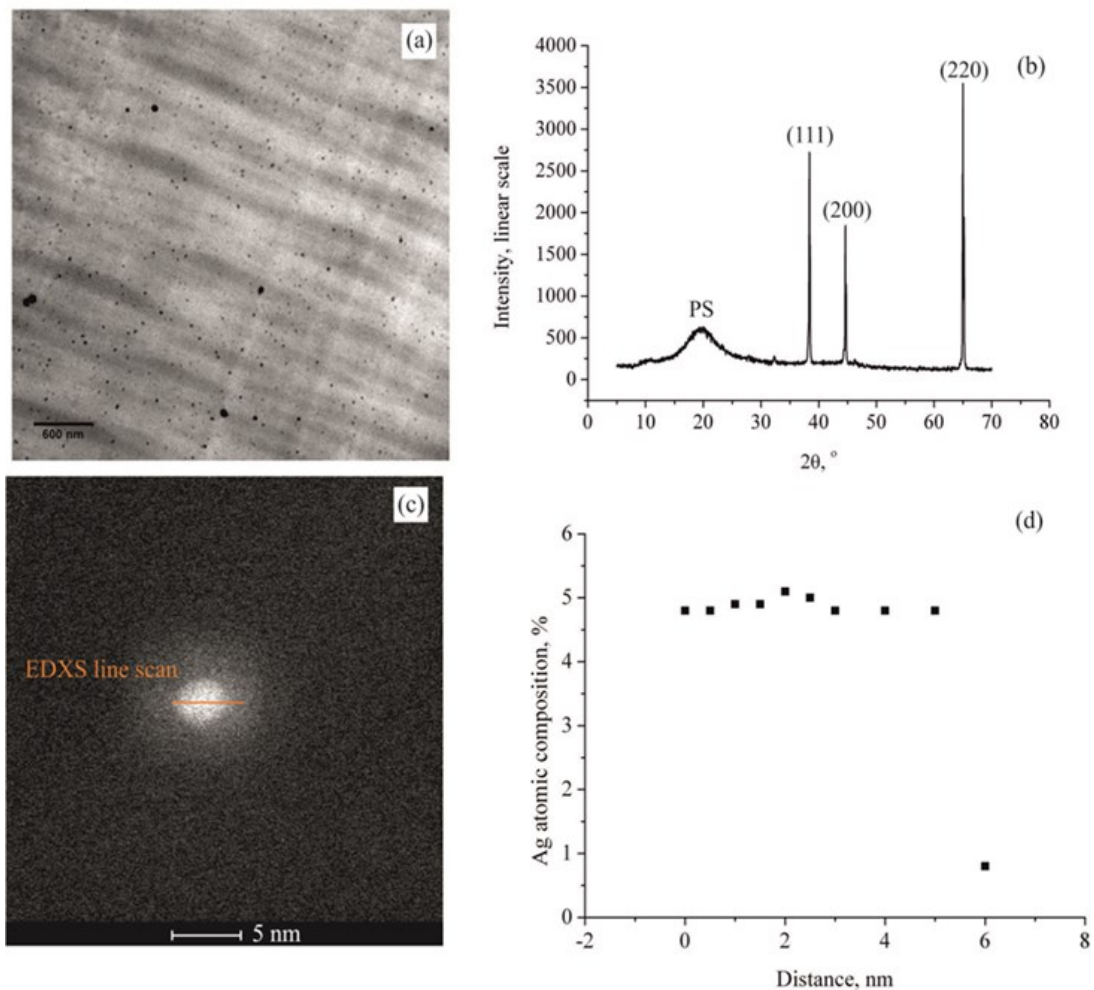


Figura 42 - Immagine TEM a campo chiaro e modello XRD di un nanocomposito Ag/PS (a e b rispettivamente). Immagine HAADF/STEM di nanoparticelle di argento (c) e la sua composizione atomica (%) (d) misurata mediante EDXS lungo la linea mostrata in (c).

La figura 43 (a,b) e (d,e) è composta da due differenti ingrandimenti dell'immagine HAADF/STEM dei nanocompositi sviluppati dall'1.2% in peso e dallo 0.08% in peso di Agacac. Il numero atomico (Z) del contrasto risulta nei puntini bianchi corrispondere ad alti Z di nanoparticelle di argento in quelli scuri a basso Z della matrice polimerica. Come mostrato in queste micrografie, le nanoparticelle sono per lo più ben separate e contact free, mentre solo un piccolo numero risulta essere aggregato, infatti questi piccoli insieme che appaiono aggregati (particelle più grandi di 50nm) possono essere dovuti ad una sovrapposizione dell'immagine di piccole particelle contact free

posizionate a differenti profondità nel foglio sottile. Per collegare le analisi microscopiche alle proprietà spettro-ottiche del materiale fabbricato, le nanoparticelle sono state contate e classificate in base al loro diametro.

La figura 43 (c,f) ci evidenzia il diagramma della distribuzione dei diametri delle nanoparticelle di Ag generate in-situ nella matrice di PS a partire da 1.2% in peso e dallo 0.08% in peso di precursore. L'analisi quantitativa mostra che i diametri delle nanoparticelle sono similmente distribuiti indipendentemente dalla concentrazione di precursore che le ha generate, comunque, una leggera deviazione dei picchi relativi è ammessa, il campione con lo 0.08% in peso di precursore ha il diametro più frequente nella classe che va nell'intervallo dai 2 ai 4 nm quello con il 1.2% in peso nella classe dagli 1 ai 2 nm. Questa differenza può essere spiegata sulla base della teoria di LaMer¹⁹⁵: per blends diluite i processi di nucleazione/crescita dominano la saturazione/supersaturazione della matrice polimerica, e il viceversa per le blends meno diluite.¹⁹⁶

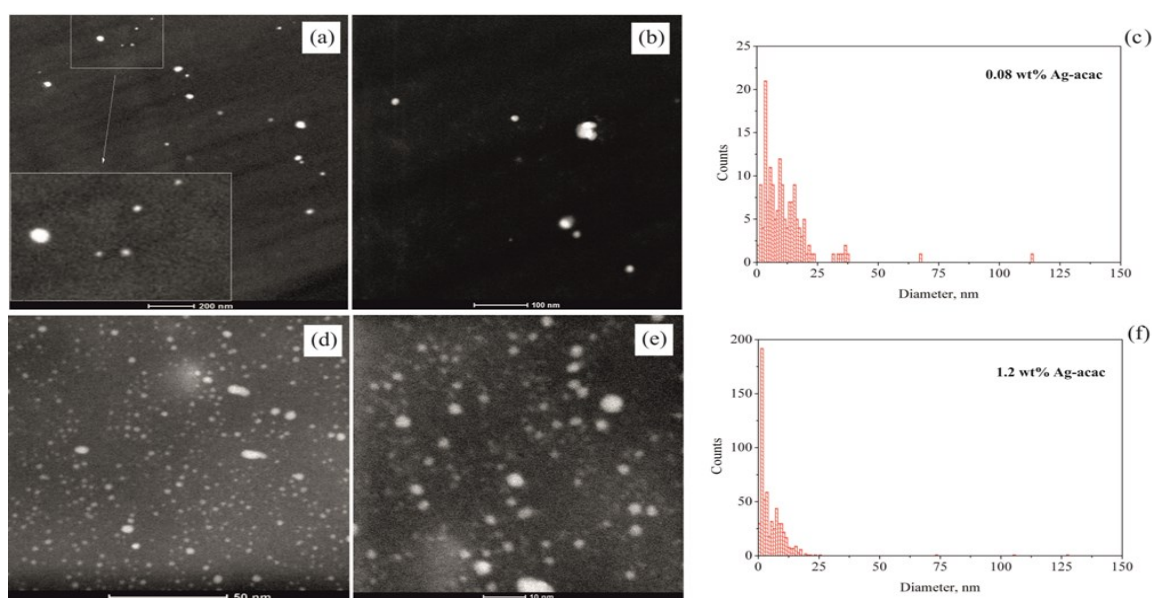


Figura 43 - Micrografie HAADF/STEM dei nanocompositi Ag/PS originati dallo 0.08% in peso (a,b) e dal 1.2% in peso (d,e) di Agacac. Le nanoparticelle metalliche sono chiare e la matrice polimerica è scura. La distribuzione delle dimensioni delle particelle dei nanocompositi Ag/PS dallo 0.08% in peso e dal 1.2% in peso di Agacac sono mostrate in (c,f) rispettivamente

La tabella IV riporta che per entrambi i campioni il diametro minimo dell'argento è di 1.4 nm, laddove il diametro massimo corrisponde a pochi aggregati di nanoparticelle oppure alla proiezione microscopica di un largo numero di particelle contact-free distribuite lungo lo spessore del campione. La distribuzione della dimensione delle particelle è stretta e centrata tra 2 e 4 nm indipendentemente dalla concentrazione del precursore come mostrato nelle figure 27(c,f).

Sample	Agacac (wt%)	No. Ag-NP for PSD	Min. dia. (nm)	Max. dia. (nm)	Stand. Dev. (STD)
Ag-PS 0.08	0.08	159	1.4	195.3	18.9
Ag-PS 1.2	1.2	600	1.4	127.8	8.3

Tabella IV - Analisi della dimensione delle particelle di Ag-PS nanocompositi fabbricati a partire dallo 0.08% e dal 1.2 % in peso di Agacac rispettivamente. La tabella riporta il numero delle particelle, il minimo ed il massimo diametro e la deviazione standard.

4.3.3 Caratterizzazioni Ottiche del nanocomposito (Ag in PS) ottenuto a partire dall'Agacac.

Le proprietà ottiche dei sistemi di nanocomposito Ag-PS, finora esaminati, sono state caratterizzate mediante spettrofotometria (Spettrofotometro UV-VIS Perkin-Elmer Lambda850). In figura 44 sono mostrati gli spettri di assorbimento dei nanocompositi sintetizzati dallo 0.08 e dal 1.2% in peso di Agacac. Da questo grafico è evidente che la dipendenza della risposta ottica del materiale rispetto alla forma ed alla dimensione dei suoi nanoriempitivi supporta il comportamento dedotto da Gustav Mie.¹⁹⁷ In accordo con la teoria di Mie¹⁹⁸⁻¹⁹⁹ l'assorbimento della luce è dato da un singolo SPR, che è lo speciale caso di particelle sferiche immerse in un dielettrico associato con lo spostamento omogeneo delle cariche, producendo una distribuzione dipolare di carica sulla superficie. Queste cariche oscillano collettivamente dando origine ad una propria risonanza, che è determinata unicamente dalla forma sferica delle nanoparticelle di

argento sintetizzate in-situ e dalla loro densità elettronica. Infatti, non appena la particella diviene meno simmetrica, la distribuzione di carica indotta sulla superficie può risultare non soltanto in modalità dipolare con differenti frequenze di risonanza ma anche su distribuzioni di carica più altamente multipolari.²⁰⁰ Le SPR multipolari più alte si trovano spesso alle più piccole lunghezze d'onda in relazione a quella dipolare, che per di più, è sempre spostata verso il rosso dalla presenza del campo elettrico generato dalle distribuzioni di carica più alte multipolari. Il picco di SPR, estremamente stretto per le nanoparticelle realizzate, è chiaramente un'evidenza della davvero limitata dispersione del diametro nanoscopico e del fatto che le nanoparticelle sono libere e non aggregate, così come spiegato in passato da Kreibig et al.²⁰¹⁻²⁰³

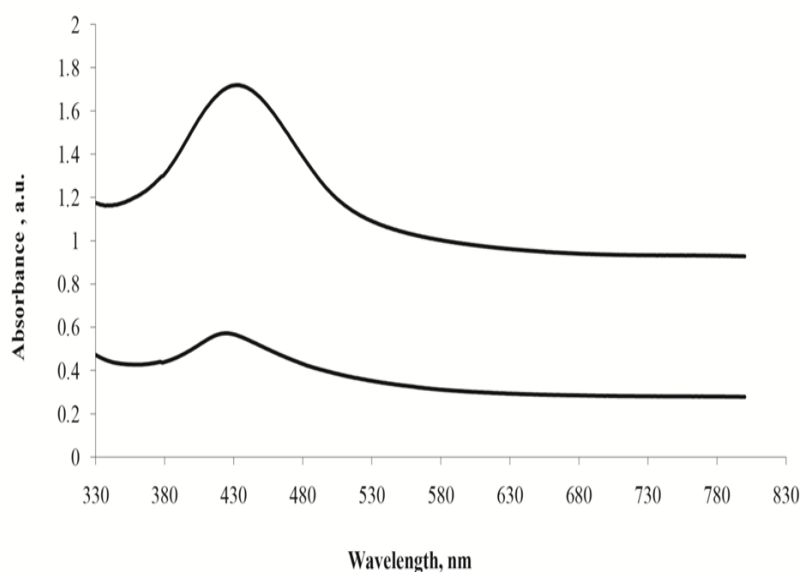


Figura 44 - Spettri di assorbimento dei nanocompositi Ag/PS realizzati dallo 0.08% in peso (curva inferiore) e dal 1.2% in peso (curva superiore) , intervallo di acquisizione dei dati 1nm; velocità di scansione 266.75 nm/min.

La figura 45 mostra i risultati dello studio dell'evoluzione temporale dello spettro di estinzione di un film di Polistirene/Ag(acac) (all'1% in peso di precursore e sotto

condizioni isoterme $130^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$). Gli spettri sono stati registrati per un periodo di tempo di 15 minuti. Lo spettro ottico del precursore Ag(acac) sciolto in polimero è registrato al tempo iniziale t_0 . La banda di assorbimento relativamente alla risonanza di plasma di superficie delle nanoparticelle di Ag appare dopo un trattamento di annealing di circa 5 minuti (spettro a t_1 , con un picco situato alla lunghezza d'onda di 425 nm. All'inizio, la cinetica di reazione causa un incremento dell'intensità della banda di risonanza di plasma superficiale (spettro a $t_2=10$ min), perché cresce la densità numerica delle nanoparticelle di Ag. All'aumentare del tempo di annealing, le nanoparticelle iniziano ad aggregarsi, ciò causa un abbassamento dell'intensità del picco ed uno slargamento della banda di SPR (confronto tra gli spettri a $t_2=10$ min e a $t_3=15$ min). Tale evoluzione temporale degli spettri di estinzione spiega la formazione di film opachi e marroni dopo trattamenti di annealing abbastanza lunghi (>10 min).

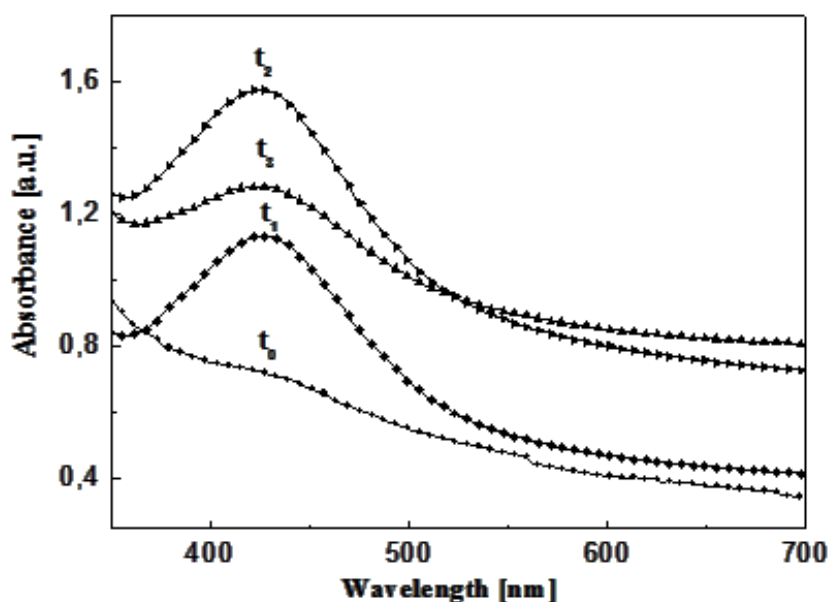


Figura 45 - Evoluzione temporale dello spettro ottico del film di Ag(acac)/PS all'1% in peso di Agacac.

Assumendo che le nanoparticelle deviano debolmente dalla sfericità e un mezzo di inclusione non assorbente ed isotropico, gli spettri misurati possono essere comparati

con il coefficiente di estinzione calcolato in accordo con la teoria di Mie. E' stata usata la costante dielettrica dell'Argento bulk $\varepsilon_b(\omega)$ valutata secondo il metodo di Johnson e Christy, corretta per la riduzione della traiettoria libera principale elettronica nelle nanoparticelle.²⁰⁴ La costante dielettrica è data mediante $\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_b(\omega) + \Delta\varepsilon_b(\omega, R)$, dove $\omega = 2\pi c/\lambda$ è la frequenza ed il fattore di correzione $\Delta\varepsilon_b(\omega, R)$ è determinato dalla differenza dei due termini di Drude della funzione dielettrica con tempi di vita liberi modificati, per spiegare la riduzione della traiettoria elettronica libera principale dovuta a collisioni addizionali con i bordi della particella di raggio R. Nel dettaglio, la correzione della dimensione della costante dielettrica dell'Argento bulk $\varepsilon_b(R)$ è data da:

$$\varepsilon(\omega, R) = \varepsilon_b(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + Av_F/R)}$$

dove ω_p è la frequenza di plasma dell'Argento bulk, γ_0 è la costante di caduta nel modello di Drude, v_F la velocità di Fermi ed A un fattore adimensionale, il cui valore è determinato dal processo di scattering ed influenza essenzialmente l'ampiezza della risonanza. Valori sperimentali usati per l'energia di plasma, la velocità di Fermi ed il fattore di caduta del bulk dell'Argento sono: $\hbar\omega_p = 9.03\text{eV}$, $v_F = 1.39 \times 10^6\text{m/s}$ and $\gamma_0 = 0.018\text{eV}$.²⁰⁵ In accordo con la classica soluzione di Mie, lo scattering normalizzato ed i coefficienti di estinzione Q_{sca} e Q_{ext} sono dati da:

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{\text{Re}(a_n + b_n)\}$$

dove a_n e b_n sono i coefficienti di Mie le cui espressioni possono essere descritte in termini di due parametri: l'indice di rifrazione della particella relativo al mezzo esterno, chiamato $m = n_p/n_m$, dove $n_p = \sqrt{\varepsilon(\omega, R)}$ è l'indice di rifrazione della particella e n_m è l'indice di rifrazione del materiale polimerico assunto essere omogeneo ed infine c'è x che è il parametro della dimensione $x = 2\pi R/\lambda$. La linea tratteggiata in figura 46 è lo spettro di estinzione teorico normalizzato delle nanoparticelle di Argento incluse in un mezzo di Polistirene. I risultati numerici, ottenuti prendendo in relazione una distribuzione lognormale dei raggi delle particelle, sono in buon accordo con lo spettro di estinzione sperimentale. La leggermente più larga ampiezza osservata nello spettro di estinzione sperimentale può essere ascritta all'ambiente non omogeneo ed alla dispersione della forma della nanoparticella.

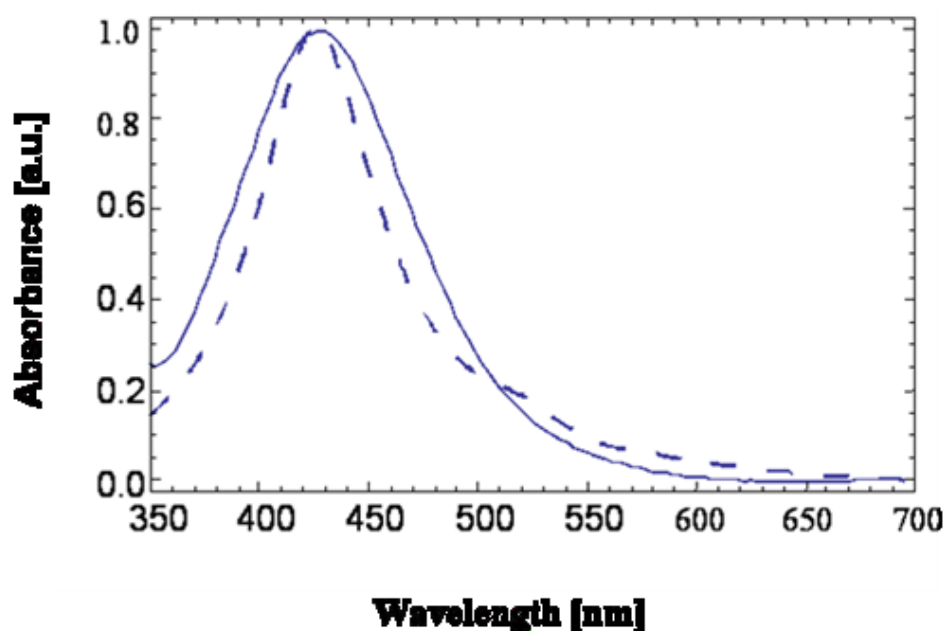


Fig. 46- Confronto tra lo spettro di estinzione teorico normalizzato (linea tratteggiata) e quello sperimentale (linea intera) delle nanoparticelle di Ag incluse in un film di Polistirene.

4.4 Nanocompositi da acetilacetoni – Secondo Caso studio : Nanocomposito (Argento in Polistirene ottenuto a partire da Ciclooctadiene - Esafluoroacetilacetoniato di Argento).

In questo secondo caso studio è stato studiato e caratterizzato un nanocomposito di argento generato, mediante decomposizione termica in situ in una matrice di polistirene del precursore Ciclooctadiene esafluoroacetilacetoniato di Argento [Ag(hfac)(COD)], usato in sostituzione del semplice Agacac, per la maggiore solubilità in polimero (ottimale fino ad oltre il 30% in peso di precursore), al fine di ottenere quindi un nanocomposito con applicazioni di filtro ottico per le sue proprietà plasmoniche modulabili e con peculiari applicazioni antisettiche dovute al diffondere degli atomi di argento clusterizzati. Il precursore è stato sottoposto a caratterizzazione termiche (TGA e DSC) e il nanocomposito ad analisi morfologico-strutturali (XRD, SEM, TEM), ottiche di spettroscopia nell'UV-Vis e di antisepticità con due metodiche (Analisi Turbidimetrica della densità ottica e Test di Fluorescenza BacLight) al fine di valutarne l'azione antimicrobica nel confronto di una colonia batterica tipo come l'Escherichia Coli, che è risultata essere in entrambi i tests, con una particolare tipologia di nanocomposito (Ag/PS al 30% in peso di Ag(hfac)(COD)) maggiore rispetto all'argento puro in polvere, nelle stesse condizioni di concentrazione ed incubazione.

4.4.1 Caratterizzazioni termiche del precursore Ag(hfac)(COD).

La temperatura minima richiesta per la decomposizione termica del [Ag(hfac)(COD)] è stata stabilita mediante prove di DSC e TGA condotte sul composto puro. Come visibile in figura 47, questo sale organico fonde a 110°C ed, in accordo con i dati TGA, esso simultaneamente si decompone perdendo il gruppo ligando COD (1,5 ciclooctadiene). Quindi segue la decomposizione del frammento di Ag(hfac), questo processo è

fortemente esotermico ed inizia a quasi 150°C. Il picco esotermico è lievemente deformato a causa di una simultanea evaporazione dei prodotti intermedi della termolisi che è una transizione di fase endotermica. Infatti, in accordo con la TGA condotta in aria a 10°C/min (fig 47), una perdita in peso del sottoprodotto organico è visibile a 150°C, risultando un residuo in peso del 25%. Infatti tale peso residuo mostrato nella TGA corrisponde esattamente alla percentuale di Ag contenuta nel sale organico, ciò ad indicare quindi la formazione dell'Argento puro zerovalente come unico prodotto della decomposizione.

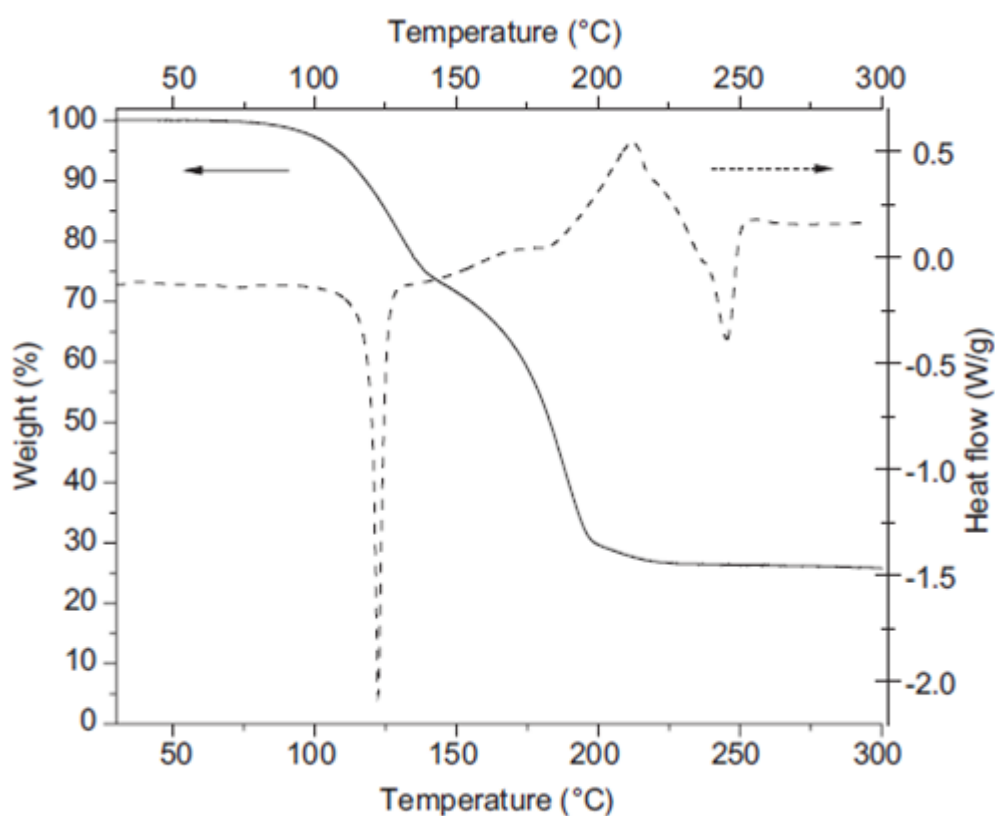


Fig 47 - Termogrammi DSC e TGA di un campione di puro $[Ag(hfac)(COD)]$.

4.4.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica del precursore Ag(hfac)(COD) in PS.

La formazione di una fase di Ag zerovalente, mediante la decomposizione termica del [Ag(hfac)(COD)] sciolto in polistirene amorfo, è stata confermata dalle analisi XRD. In particolare il diffrattogramma XRD mostrato in figura 48 contiene l'alone diffuso della matrice di polistirene amorfo centrato a 18.0° ed un pattern di diffrazione fatto di picchi di intensità estremamente bassa. Il picco principale a 38.4° corrisponde al segnale (111) del pattern di diffrazione dell'Argento. Quindi, in accordo con le analisi TGA, il puro [Ag(hfac)(COD)] è stato quantitativamente convertito ad una fase di argento zerovalente dal trattamento termico subito.

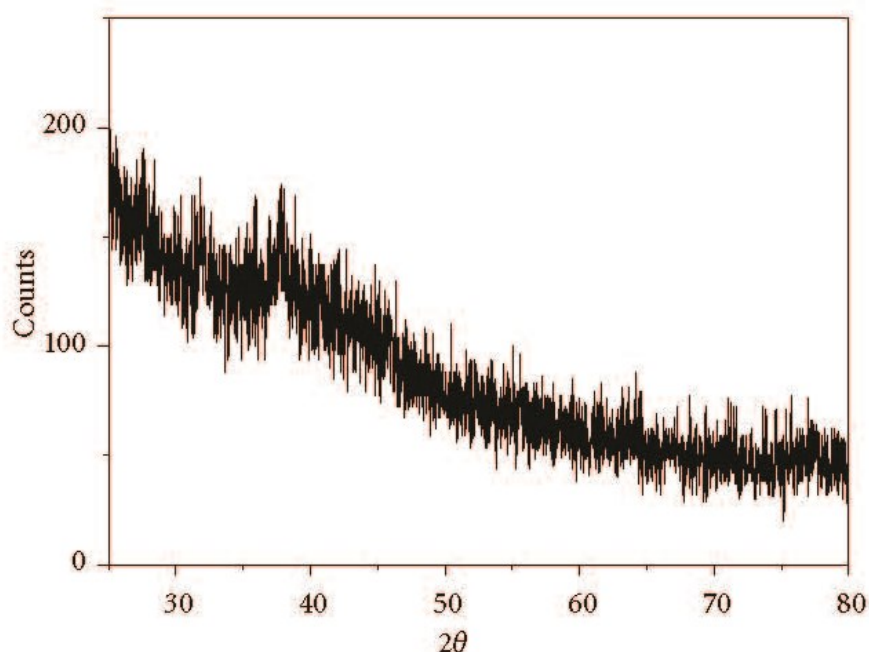


Figura 48 – XRD del nanocomposito di Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica del [Ag(hfac)(COD)] disciolto in polistirene.

Le micrografie TEM e SEM, mostrate in figura 49, rappresentano la tipica microstruttura di un campione di nanocomposito Ag/PS. In particolare il campione visualizzato, è stato ottenuto dal trattamento di decomposizione termica di un film di [Ag(hfac)(COD)]/PS al 30% in peso di [Ag(hfac)(COD)], per 10 secondi a 180°C .

Nanoparticelle di argento pseudosferiche e abbastanza monodisperse, della dimensione media di circa 7 nm, appaiono essere omogeneamente distribuite nella matrice continua di polistirene. Per di più, un grosso ammontare di nanoparticelle di argento davvero piccole (circa 3 nm) appare presente ovunque nel campione. In accordo con le micrografie SEM, le nanoparticelle di Ag sono presenti anche sulla superficie del film di nanocomposito.

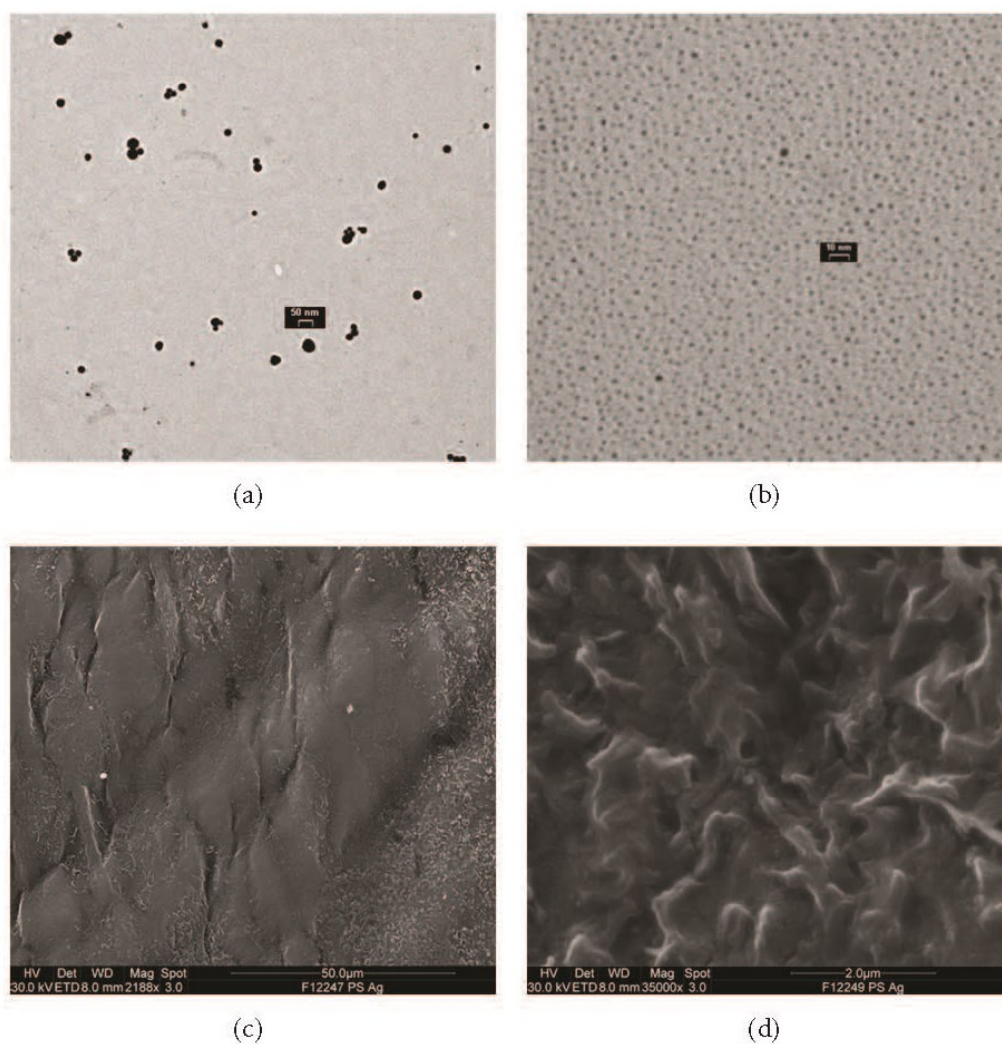


Figura 49 – Micrografie TEM e SEM di un campione di nanocomposito Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica di $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{COD})]/\text{PS}$ al 30% in peso di $[\text{Ag}(\text{hfac})(\text{COD})]$. Come visibile le particelle di Ag sono visibili anche alla superficie del film.

Differentemente dall'uso dei mercaptidi come precursori termolitici per la generazione in situ di nanoparticelle metalliche in una matrice polimerica amorfa, il precursore

[Ag(hfac)(COD)] genera delle nanoparticelle con una dimensione media maggiore. Probabilmente tale comportamento è determinato dalla presenza di un agente cappante (ad esempio le molecole di esafluoroacetilacetato) meno efficace delle molecole contenenti zolfo (ad esempio i disolfuri) presenti nel precursore mercaptidico.

4.4.3 Caratterizzazioni Ottiche del nanocomposito Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica del precursore Ag(hfac)(COD) in PS.

La figura 50 mostra lo spettro di estinzione di due film Ag/PS preparati mediante annealing termico di soluzioni solide di [Ag(hfac)(COD)]/Polistirene rispettivamente all'1% e al 30% in peso di [Ag(hfac)(COD)] per 10 s a 180°C. Come visibile, la SPR della dispersione delle nanoparticelle di Ag nella matrice dielettrica di Polistirene, è caratterizzata da un picco di forma Gaussiana. Tale profilo di banda simmetrico è indicativo di un sistema non aggregato di particelle di Argento nanoscopico.

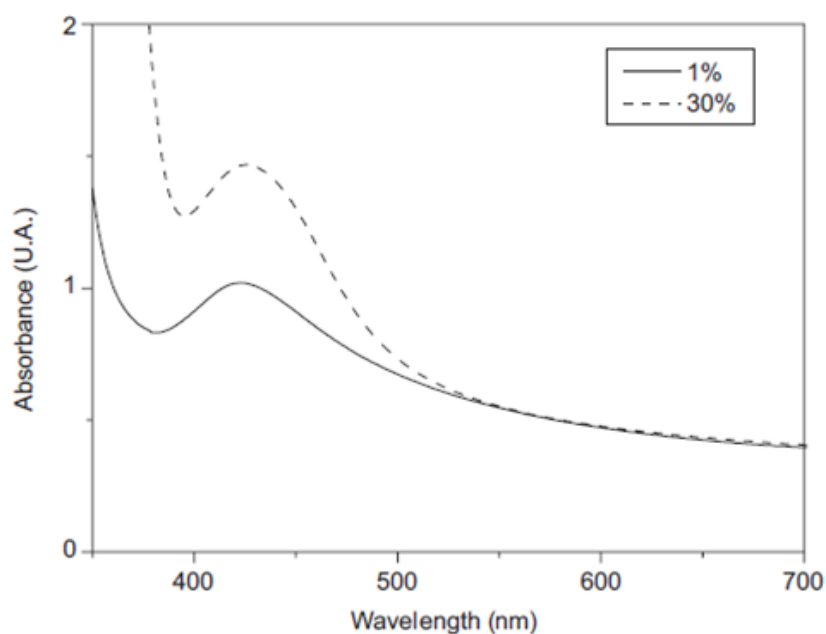


Fig 50 - Spettri ottici di due film Ag/PS ottenuti da un annealing termico di film di [Ag(hfac)(COD)]/Polistirene contenenti un differente ammontare di precursore di Argento.

Si evince, quindi, che le nanoparticelle di Ag prodotte mediante la termolisi del [Ag(hfac)(COD)] possono essere convenientemente usate per colorare plastiche ottiche

proprio in virtù del forte assorbimento di risonanza di plasma superficiale dell'Argento nanoscopico. Inoltre vi è da considerare che la trasparenza del film è molto buona fino a concentrazioni in peso di circa il 30% del precursore argenteo a causa dell'assenza di aggregazione delle nanoparticelle e di fenomeni di interferenza della luce, non ultima considerazione l'intensità della colorazione può essere fortemente variata al cambiare di precursore disciolto nel polimero.

4.4.4 Caratterizzazioni di AntimicrobicITÀ del nanocomposito Ag/PS ottenuto dalla decomposizione termica del precursore Ag(hfac)(COD) in PS.

L'attività antibatterica di un piccolo pezzo di film Argento/Polistirene è riassunta nella tabella V. Le nanoparticelle di Ag sono presenti sulla superficie del film e quindi esse possono rilasciare ioni Argento nell'ambiente in cui sono poste, mentre il precursore [Ag(hfac)(COD)] è stato completamente convertito in prodotti gassosi (COD, CO₂, H₂O, etc.) e Argento. Al fine di investigare la dipendenza dell'attività antibatterica dalla concentrazione di nanoparticelle di Argento, due differenti nanocompositi ottenuti a partire da [Ag(hfac)(COD)]/PS e contenenti il 30% in peso di precursore sono stati testati: il primo ottenuto mediante un leggero trattamento termico (20 s a 180°C) ed il secondo ottenuto mediante un annealing drastico (60 s a 180°C).

Le proprietà antisettiche sono state valutate mediante una lettura spettrofometrica della densità ottica (O.D.) misurata ad una fissata lunghezza d'onda (540 nm), usando un volume prefissato di sospensione di coltura di *Escherichia coli*, agitato continuamente dopo 16h, 24h e 48 h di incubazione. La tabella V riporta i valori di densità ottica dei batteri incubati con differenti campioni di nanocomposito Ag/PS a tempi differenti (16 h, 24 h, 48 h), il valore di O.D. di un campione di bianco (coltura batterica senza alcun film Ag/PS) ed i valori delle colture batteriche incubate con polvere di Ag metallico puro a differenti concentrazioni.

Dai dati riportati in tabella V è visibile che la O.D. dei campioni incubati con i film di plastica è minore di quella dei campioni di bianco e solo leggermente minore di quella di uno degli stessi campioni incubati con due concentrazioni di Ag puro. Questo comportamento conferma la buona attività antibatterica del siffatto materiale nanocomposito. Può anche essere visto che la densità ottica dei film plastici con Ag decresce al crescere del contenuto di Ag, ciò ad indicare che l'attività antibatterica cresce direttamente al contenuto di nanoparticelle di Ag.

Campioni contenuti la stessa percentuale in peso di precursore di Ag (30%) ma ottenuti dopo un drastico trattamento di annealing mostrano più alte proprietà antibatteriche comparate agli stessi ottenuti dopo un blando trattamento termico. Inoltre, l'analisi statistica dei dati a 24 h e a 48 h di incubazione, mostrava un valore di significanza statistica ($P \leq 0.05$) con valori di O.D. del campione di Ag/PS (30% in peso di precursore, annealing blando) e del campione incubato con 0.009 mg di pura polvere di Ag ed un valore di ($P \leq 0.001$) con il valore di densità ottica del campione di Ag/PS (30% in peso di precursore, annealing drastico). Tale parametro è fornito per confermare sono significativamente significativi ($P \leq 0.05$).

Campioni (<i>E. coli</i> coltura)	16h O.D.	24h O.D.	48h O.D.
(A). Bianco, senza Ag/PS film)	0.855	1. 003	1.205
(B). +10wt.% Ag/PS film 1cmx1cm 0,0150 mg	0.774	0.898	0.939
(C). +30wt.% Ag/PS film 1cmx1cm 0,0177 mg annealing drastico	0.687	0.815(*P≤0.05)	0.742 (*P≤0.001)
(D). +30wt.% Ag/PS film 1cmx1cm 0,0177 mg Annealing blando	0.786	0.822(*P≤0.05)	0.862 (*P≤0.05)
(E). + 0.009 mg pura Ag polvere	0.591 (*P≤0.05)	0.722 (*P≤0.05)	0.891 (*P≤0.05)
(F). + 0.007 mg pura Ag polvere	0.656 (*P≤0.05)	0.890	1.056

Tabella V - Valutazione antisettica in dipendenza del tempo dei film Ag/PS. Lettura spettrofotometrica della densità ottica (O.D.) in coltura di *E. coli* mostra significativa (*P≤0.05) effetto antibatterico dopo 24h e 48 h di incubazione con film Ag/PS, sia con blando che drastico annealing.

Per verificare una possibile più veloce azione antibatterica del sistema Ag/PS, inoltre, abbiamo effettuato una valutazione qualitativa e quantitativa dell'attività del sistema

Ag/PS per ognuno dei trattamenti descritto dalla A alla E nella tabella 4, dopo 16 h. A tal scopo abbiamo utilizzato l'analisi altamente sensibile qualitativa e quantitativa per la vitalità batterica LIVE/DEAD® BacLight™ per microscopio a fluorescenza. Questo metodo è basato sulla combinata abilità del permeante membrana SYTO® 9 di marcare batteri vivi con verde fluorescente e del non permeante membrana ioduro di propidio di marcare batteri con membrane compromesse con un rosso fluorescente. Una foto delle cellule verdi della coltura batterica in presenza del solo mezzo liquido per la crescita dei batteri (LB) dopo 16 h di incubazione è data in figura 51A. Invece, il sistema risulta significativamente modificato in caso di coltura batterica incubata con film plastici di Ag/PS (30% in peso di precursore, trattamento termico blando) dopo 16 h di incubazione. Infatti, quasi tutti i batteri sono colorati di rosso con un davvero piccolo numero di cellule verdi (fig. 51C). L'effetto del sistema Ag/PS al 30% in peso di precursore e con annealing drastico è stato molto simile a quello ottenuto con la coltura batterica incubata con polvere di Ag dopo 16 h. La distribuzione del colore in figura 7D è simile a quella in figura 35C: ovvero quasi tutti gli oggetti sono colorati di rosso. L'attività antibatterica ottenuta con la blend Ag/PS (30% in peso di precursore e con annealing drastico) non è stata mostrata, poiché le immagini registrate sono simili a quelle date in figura 51C e 51D. I risultati dell'analisi quantitativa ottenuta mediante la Leica DM16000 (microscopio ad epifluorescenza) usando gli appropriati filtri di emissione, hanno mostrato un'intensa perdita percentuale della vitalità di E. coli incubati con il sistema al 30% in peso di precursore, sia dopo blando che drastico trattamento termico. Questo effetto è stato molto simile al trattamento con la polvere di Ag pura e si trova in buon accordo con le misure di densità ottica spettrofotometrica che, essendo un metodo molto meno sensibile, mostra un significativo effetto antimicrobico a partire da 24 h di trattamento con Ag/PS. Le immagini sono state

acquisite usando una camera digitale (Leica). Per le analisi quantitative della perdita di vitalità cellulare, il rapporto delle cellule morte su quelle vive è stato ottenuto contando le cellule in una camera di Burker per ogni trattamento con Ag/PS. I test di Student o Bonferroni sono stati usati per giudicare la significatività statistica tra i gruppi ($P \leq 0.05$).

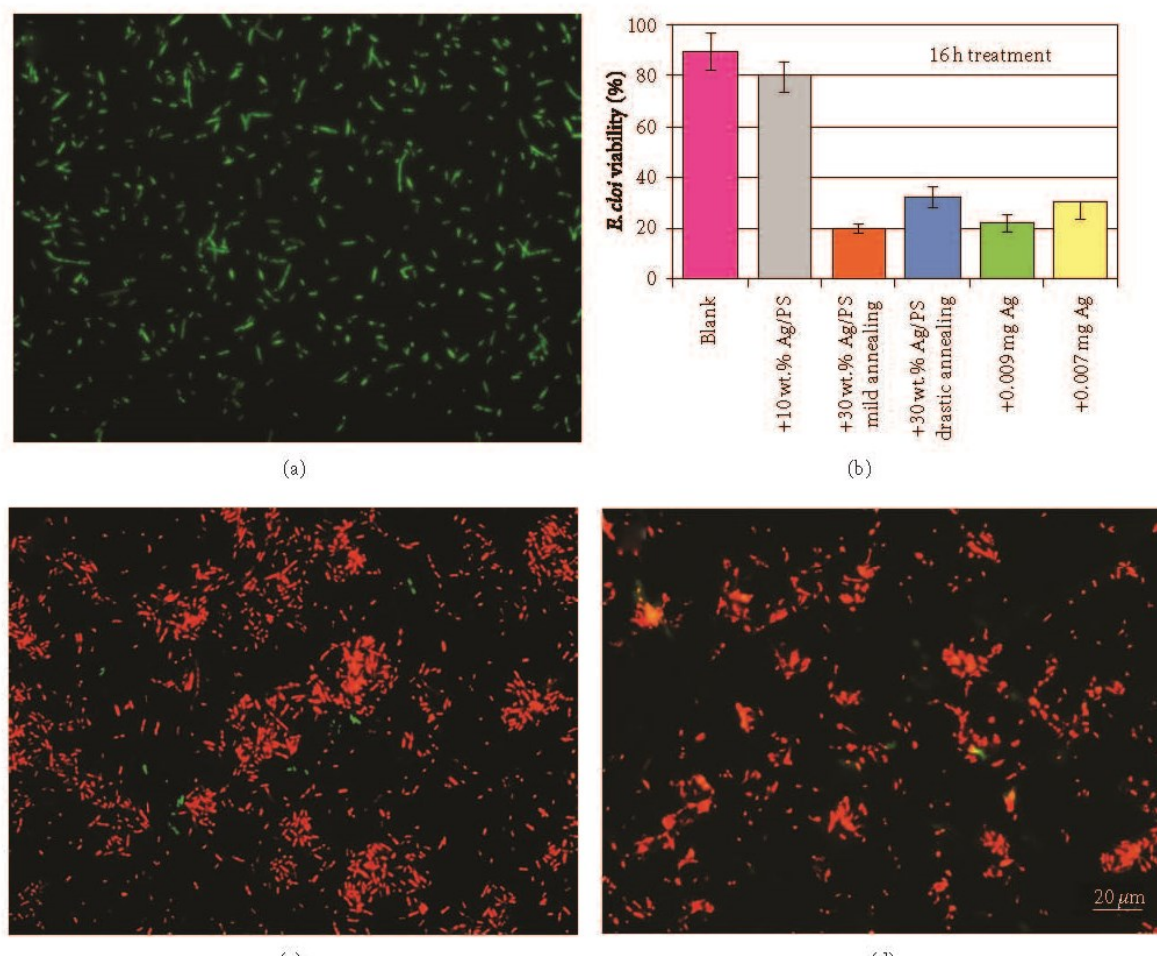


Figura 51 - Metodo di analisi della cellula colorata Viva-Morta: analisi microscopiche e valutazioni quantitative. A: alto numero di batteri viventi marcati verdi dopo 16 h di incubazione in LB, senza Ag/PS; C,D: alto numero di batteri morti marcati rosso dopo 16 h di incubazione film Ag/PS 30% in peso (1cmx1cm 0,0177mg) annealing drastico(C), film Ag/PS 30% in peso annealing blando(1cmx1cm 0,0177mg) (D). La scala nel grafico rappresenta 20 microns. B: rappresentazione grafica dell'analisi quantitativa della percentuale di vitalità dell'*E. coli* dopo 16 h di trattamento ad ognuna delle condizioni riportate in tabella I (A-E).

L'attività antibatterica di una fase di argento zerovalente è strettamente dipendente dallo sviluppo superficiale del solido, poiché gli atomi/ioni argento richiesti per compiere tale attività sono rilasciati solo dalla superficie del mezzo polimerico in cui è generato il nanocomposito. Conseguentemente, quando la fase solida è in forma di polvere, l'attività antibatterica risultante può essere significativamente accresciuta ed una polvere ultrafine di argento può manifestare un'attività antimicrobica parecchi ordini di grandezza maggiori rispetto alla corrispondente fase solida massiva. Quindi, l'incorporazione di argento nanostrutturato (clusters o nanoparticelle) in un materiale plastico dovrebbe rappresentare la migliore scelta per sintetizzare materiali dedicati proprio a questa applicazione tecnologica.

Al fine di studiare l'influenza della distribuzione atomica dell'argento sulla attività antibatterica, può essere considerato un semplice modello geometrico basato su una particella di argento di raggio R , e su un atomo di raggio $r \ll R$. Quindi, è possibile calcolare il numero di atomi di superficie dell'argento seguendo la seguente semplice relazione : $4R^2/r^2$ che corrisponde alla frazione $6R/r$ (percentuale di atomi di superficie dell'argento). Queste semplici considerazioni mostrano che la frazione di atomi di superficie di argento cresce al decrescere della dimensione della particella e che si può assumere che tutti gli atomi in una polvere nanoscopica sono praticamente sulla superficie. Tutti gli atomi in una polvere iperfine sono disponibili, in buona approssimazione, per l'attività antibatterica poiché possono lasciare la particella ed andare sui gruppi solforati (ad esempio solfidrili $-SH$, e disolfuri $-S-S-$) presenti nelle proteine della membrana cellulare microbica.

In realtà gli atomi di argento sono arrangiati in un cristallo cubico ed una più dettagliata analisi dovrebbe tenere anche conto dei numeri di coordinazione degli atomi sugli spigoli del cristallo, sugli angoli, e di quelli posti sui piani di base. I numeri di

coordinazione sono 3, 4, 5 per gli atomi sullo spigolo, sull'angolo e sul piano di base del cristallo, rispettivamente. Se si assume un cristallo cubico di dimensioni L , ed una costante reticolare parecchio più piccola di L , le semplici considerazioni dimensionali mostrano che la frazione di atomi nello spigolo e negli angoli del cristallo cresce al decrescere della dimensione L della particella in confronto alla frazione di atomi sui piani di base. Ciò significa che gli atomi sullo spigolo e nell'angolo del cristallo possono lasciare la superficie del cristallo più facilmente e diffondere nel mezzo liquido circostante dove i microbi ed altri microorganismi sono contenuti e che tale tendenza è accresciuta in una particella nanostrutturata in confronto ad una di maggiori dimensioni. In conclusione, l'attività antibatterica dell'argento nanostrutturato è accresciuta per due principali motivi : (i) la frazione di atomi d'argento superficiali cresce al decrescere della dimensione della particella, (ii) una frazione maggiore di atomi d'argento superficiali debolmente legata alla superficie della particella che può essere facilmente rilasciata nel mezzo circostante.

L'attività antimicrobica del nanocomposito Ag/PS è fondamentalmente legata alla sua abilità di rilasciare ioni Ag^+ nel tempo. Poiché le nanoparticelle di argento sono inglobate in una matrice continua di polistirene, l'evoluzione temporale dell'attività antimicrobica dipende dalla stabilità dei clusters metallici nella matrice. Poiché i nanocristalli di argento sono ben ancorati nel polimero inglobante la loro abilità di rilasciare ioni argento praticamente non cambia per l'intero ciclo di vita del materiale. Inoltre, incorporando nanoparticelle di argento in matrici polimeriche, è possibile creare un'affidabile protezione contro fattori indesiderati di degradazione del polimero, creando così un sostanziale incremento della durabilità delle proprietà antimicrobiche in confronto al caso in cui i clusters di argento non sono inglobati ma solo poggiati su di un substrato (adesione chimica o fisica). Infatti, in questo caso, le particelle possono

essere perse facilmente²⁰⁶, in conseguenza dell'azione meccanica (ad esempio, cicli di lavaggio).

La stabilizzazione delle nanoparticelle metalliche nella matrice polimerica riguarda essenzialmente la natura del polimero ed i suoi gruppi funzionali. Maggiori sono le proprietà di donatori elettronici dei gruppi funzionali del polimero, più alta è la loro adesione interfacciale alla fase di particelle disperse. Nel caso della matrice di polistirene, la forte interazione degli elettroni aromatici con gli atomi di argento metallico di superficie, porta ad un incremento della stabilità delle nanoparticelle d'argento nel nanocomposito.²⁰⁷

4.5 Nanostrutture da mercaptidi - Caso studio : Nanopolveri di Bismuto.

Un caso studio rilevante di nanostrutture sintetizzate a partire da mercaptidi, è quello ottenuto mediante opportuno trattamento di decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto $\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$, è quello delle nanoparticelle di bismuto e del loro peculiare comportamento in termini di proprietà termoelettriche. Infatti il processo di termolisi porta alla formazione di nanoparticelle di Bi grazie anche all'efficiente effetto di agente protettivo del sottoprodotto della termolisi del mercaptide ossia del dodecil-disolfuro, che si lega fortemente alla superficie dei clusters di bismuto, prevenendo la loro aggregazione e diminuendo significativamente la loro velocità di crescita. La struttura e la morfologia dei prodotti della termolisi sono stati investigati mediante : Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC), Termogravimetria (TGA), Diffrazione a Raggi X (XRD), Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (),

Microscopia a Scansione Elettronica (SEM), Spettroscopia ad Energia Dispersiva a Raggi X (EDS). In conclusione di queste caratterizzazioni si è arrivati a mostrare che la nanopolvere di Bi sintetizzata è fatta di nanoparticelle di forma sferica, con il diametro medio dipendente dalla temperatura di termolisi. I risultati in termini di caratterizzazione termoelettrica delle stesse nanopolveri hanno rivelato un peculiare comportamento caratterizzato da una transizione da semimetallo a semiconduttore ed una significativa crescita del coefficiente di Seebeck in confronto al bismuto bulk nel caso delle particelle di più piccola dimensione (170 nm).

4.5.1 Caratterizzazioni termiche e cinetiche del Mercaptide di Bi.

Per avere informazioni relative al comportamento termico del mercaptidei sintetizzato sono state effettuate sia misure con analisi termogravimetrica (TGA), registrando la variazione di peso del composto all'aumentare della temperatura sia misure con analisi calorimetrica differenziale (DSC) per valutare le transizioni di fase dei composti quali temperature di fusione, etc.

Un tipico termogramma DSC, condotto su un campione di mercaptide di Bi purificato, è presentato in figura 52a e mostra: un picco endotermico abbastanza intenso a circa 66°C corrispondente al punto di fusione del mercaptide, un picco endotermico molto meno intenso a circa 105°C determinato dalla decomposizione termica del mercaptide; un picco esotermico slargato a bassa intensità nell'intervallo termico 180-200°C relativo alla clusterizzazione degli atomi di bismuto generata dalla decomposizione termica del mercaptide; un altro picco endotermico a circa 271°C corrispondente al punto di fusione del Bi. Il secondo DSC, condotto (Fig. 52b) sullo stesso campione come seconda scansione del primo, mostra due picchi endotermici: il primo a circa 27 °C è determinato dalla fusione della miscela dei sottoprodotti organici derivanti dalla

reazione di decomposizione termica del mercaptide di Bi, ed il secondo a circa 271°C corrisponde sempre alla fusione del Bi.

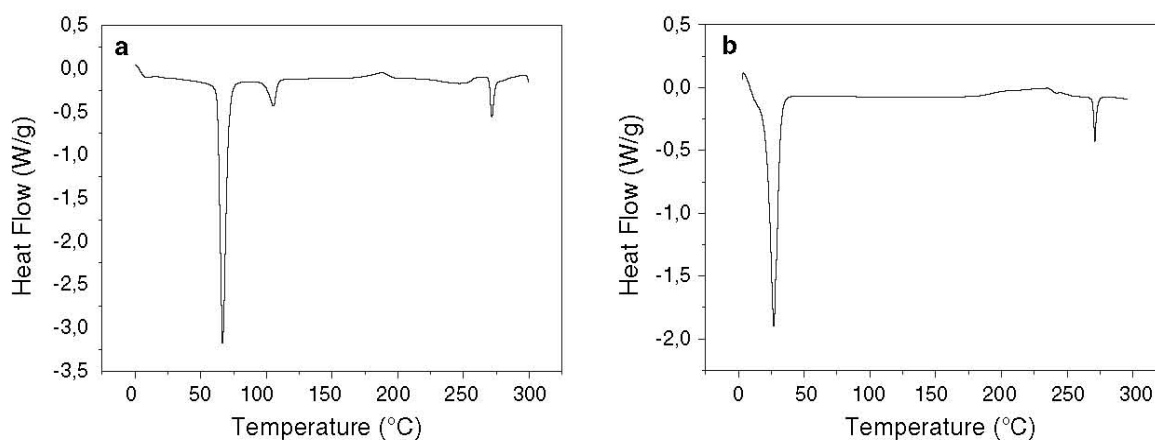


Figura 52 - Tipici termogrammi DSC (velocità di riscaldamento 10 °C/min) di dodecil-mercaptide di bismuto sotto flusso di azoto e con capsulina ermetica forata contenente il campione.: prima (a) e seconda (b) scansione.

Un metodo termico complementare impiegato per investigare sui prodotti della termolisi del mercaptide di Bi è stato la TGA, che ci fornisce anche informazioni sulla stechiometria della reazione. Il termogramma TGA del mercaptide purificato $\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$ (Fig. 53) rivela una distinta perdita in peso nell'intervallo 175-320°C ed una percentuale di peso residuo pari a circa il 26% a temperature superiori ai 320°C. Dopo che il sottoprodotto organico della termolisi del dodecil-mercaptide di Bi è completamente rimosso per evaporazione a temperature vicine ai 300°C, il peso residuo corrisponde alla fase inorganica sintetizzata. Si è verificato che il residuo in peso trovato sperimentalmente corrisponde perfettamente alla percentuale di Bi calcolata teoricamente presente nel mercaptide usato come precursore.

Infatti, ipotizzando che la decomposizione avvenga seguendo la seguente reazione:



e calcolando le moli di 1gr di mercaptide abbiamo:

$$\text{Moli}_{((\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3)_n)} = 1 / 813,156 = 1,23 * 10^{-3}$$

dove $\text{PM}_{(\text{Bi}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3)_n} = 813,156 \text{ u.m.a.}$

ora, le moli di mercaptide corrispondono per stechiometria alle moli di Bi formatesi, quindi la massa di Bi è

$$m_{\text{Bi}} = 0.257 \text{ gr}$$

che rappresenta il 25,7 % della massa di mercaptide, cioè pressoché il valore teorico del residuo in peso al seguito della degradazione.

Quindi il valore teorico e quello sperimentale concordano confermando l'ipotesi di meccanismo di reazione per la decomposizione, ed inoltre viene confermato che la termolisi del mercaptide dà soltanto bismuto zero-valente (separatamente dal sottoprodotto organico) come predetto teoricamente.

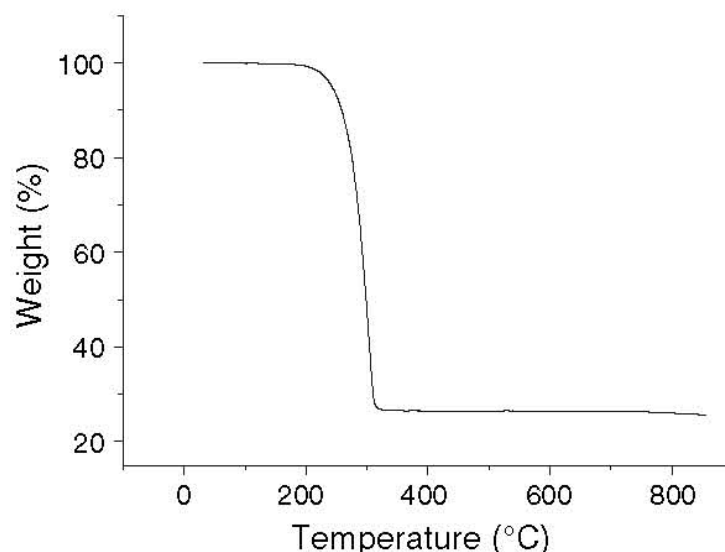


Figura 53 – Curva TGA (velocità di riscaldamento 10°C/min) di dodecil-mercaptide di Bi sotto flusso di azoto.

Sul mercaptide di Bi sono state effettuate, anche una serie di prove termiche DSC isoterme a 76,77,79,80,82,85°C rispettivamente (figura 54), e viene ad essere evidenziato il risultato che al crescere della temperatura il picco endotermico dell'inizio decomposizione del mercaptide si restringe e si manifesta a tempi minori (si passa dai circa 22 minuti necessari alla decomposizione a 76°C ai circa 10 minuti a 85°C). Analogo è il risultato mostrato in figura 55, dove è diagrammata la conversione rispetto al tempo degli stessi campioni di figura 54 ed alle stesse temperature, la totale conversione della reazione di decomposizione del mercaptide di Bi si raggiunge in tempi maggiori al diminuire della temperatura, interessante è notare l'aspetto comune a tutte le curve che ci dà un'evidenza di comportamento cinetico di decomposizione di tipo autocatalitico (curve sigmoidali).

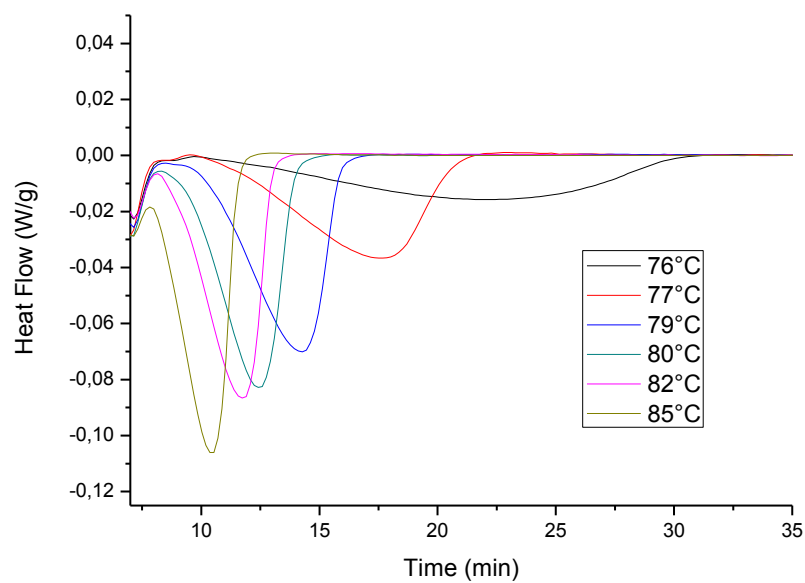


Figura 54 – Curve di analisi DSC isoterme , condotte sul dodeci-mercaptide di Bi.

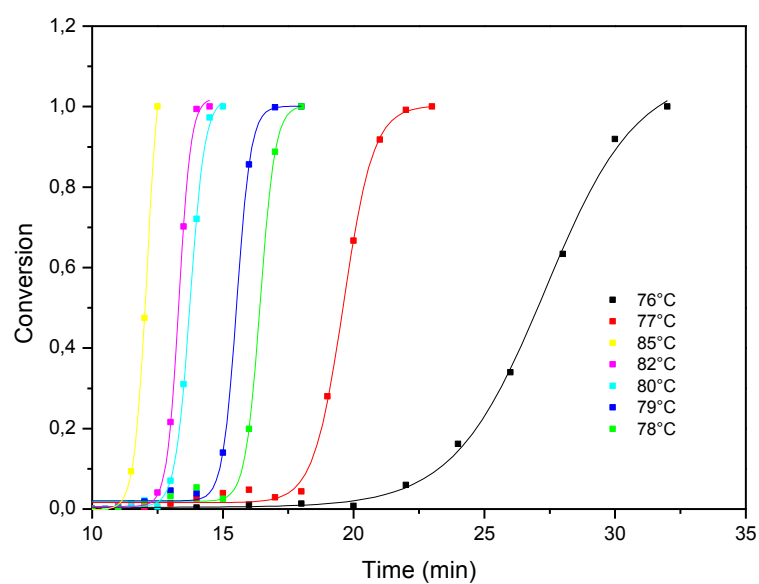


Figura 55 – Curve cinetiche di conversione della reazione di decomposizione del dodecil-mercaptide di bismuto nell'intervallo di temperature 76-85°C.

4.5.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali delle nanopolveri di bismuto.

I risultati precedenti delle caratterizzazioni termiche, circa la formazione di solo Bi(0) come prodotto non organico della termolisi del mercaptide di Bi, sono confermati anche dalle misure XRD. Un tipico spettro XRD, della polvere grigia ottenuta dopo il processo di termolisi del mercaptide, è mostrato in figura 56. Tutti i picchi di diffrazione osservati possono essere indicizzati alla struttura cristallina romboedrica del bismuto, in accordo con lo standard ICDD PDF (Card. No. 05-0519), escluso solo il picco corrispondente a Bi_2S_3 [240].

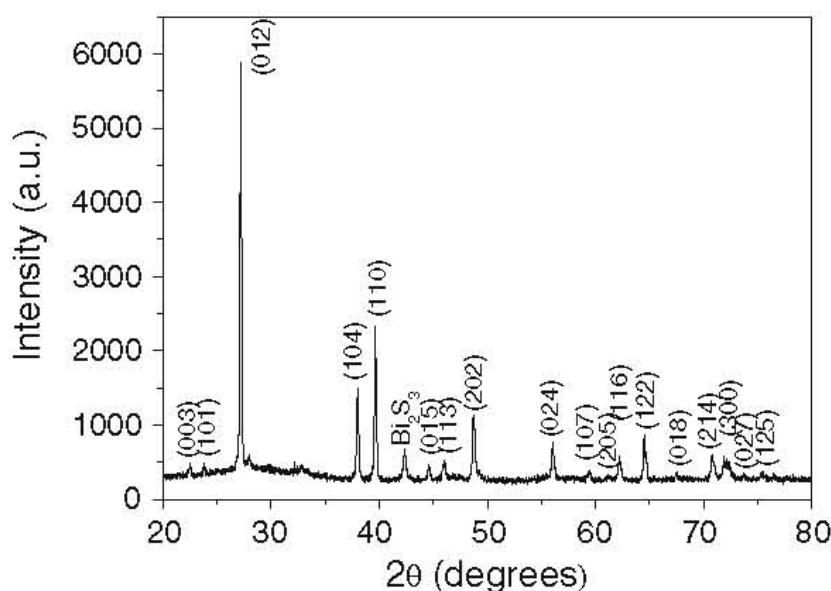


Figura 56 – Tipico spettro XRD della polvere grigia, ottenuta dalla decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto. Misura effettuata a temperatura ambiente con radiazione Cu K_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

La buona purezza del Bi zerovalente prodotto è stata confermata anche dalle misure SEM-EDS effettuate. Il pattern EDS (Fig. 57) della polvere grigia, risultante dalla decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto, mostra solo picchi relativi al Bi (escluso un picco corrispondente al carbonio C, che proviene dal substrato di grafite del campione o dal processo di grafitizzazione).

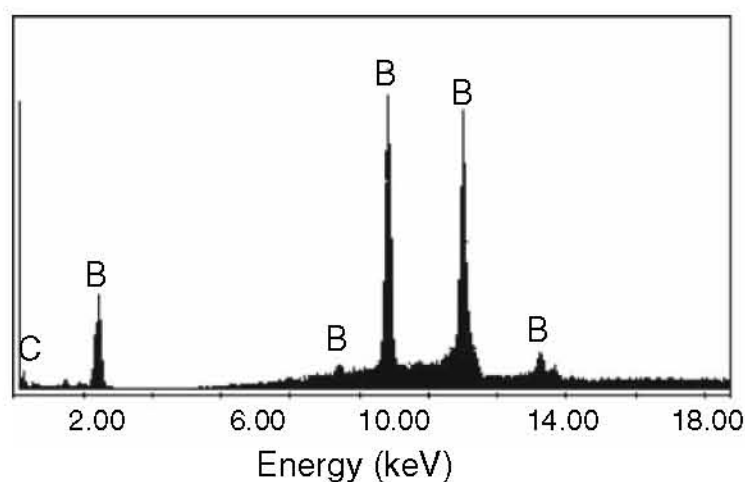


Figura 57 – Tipico pattern SEM-EDS della polvere grigia ottenuta dalla decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto.

I dati strutturali ottenuti ci consentono di assumere che il processo di termolisi del dodecil-mercaptide di bismuto, è basato sulla dissociazione omolitica del legame Bi-S con la formazione di atomi di Bi e radicali $\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{S}\cdot$ i quali si combinano insieme portando alla formazione di molecole di disolfuro $(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_2$. La separazione di fase del bismuto ed il clustering atomico hanno luogo seguendo un meccanismo dipendente dalla temperatura. I clusters di Bi sono specie elettrofile a causa della presenza nella loro struttura di orbitali 6p vuoti, mentre le molecole di disolfuro sono fortemente nucleofile a causa della coppia di elettroni spaiati sugli atomi di zolfo. Conseguentemente, le molecole nucleofile di disolfuro si legano alla superficie elettrofila dei clusters di bismuto, portando alla formazione di una vera e propria efficace barriera sterica che previene le particelle dall'aggregazione e ne limita la loro crescita.²⁰⁸ Quindi, la termolisi del dodecil-mercaptide di bismuto porta a polvere di Bi nanostrutturata a causa dello strato di disolfuro protettivo sulla superficie delle particelle metalliche.

La temperatura di decomposizione del mercaptide è stata variata in un intervallo dai 140-180°C, al fine di studiare l'influenza della temperatura sulla morfologia delle particelle di bismuto zerovalente risultanti. La riproducibilità della morfologia dei campioni in funzione della temperatura di processo è stata verificata da diverse preparazioni di ogni campione per ogni temperatura di decomposizione. Le immagini SEM rappresentative delle polveri di Bi(0) preparate a 140, 160 e 180°C (Fig. 58a-c, rispettivamente) rivelano la formazione di nanoparticelle ben definite, di forma sferica regolare per tutte le termolisi effettuate. La dimensione delle particelle di Bi e la distribuzione della dimensione (inserti di Fig. 58) sono state valutate esaminando le micrografie SEM mediante l'utilizzo di un software per l'analisi dell'immagine. Il diametro medio determinato D e la relativa deviazione standard σ delle particelle di Bi ottenute dalla decomposizione termica del mercaptide a 140, 160 e 180°C sono $D=601$ nm e $\sigma=202$ nm, $D=202$ nm e $\sigma=32$ nm, e $D=170$ nm e $\sigma=31$ nm, rispettivamente. Al crescere della temperatura di decomposizione termica, una diminuzione della dimensione della particella può essere osservata insieme ad un incremento della regolarità della forma ed una più stretta distribuzione della dimensione. Il meccanismo che governa la nucleazione e la crescita delle particelle di Bi nelle note condizioni di termolisi è il seguente: durante il trattamento termico, il mercaptide si decompone producendo un grosso ammontare di atomi di Bi e la separazione di fase ha luogo ad un alto livello di supersaturazione per l'intera durata del trattamento termico. I nuclei metallici sono continuamente generati da un clusterizzazione atomica, con una velocità di nucleazione crescente al crescere della temperatura di decomposizione, ma con una bassa velocità di crescita dovuta al poco tempo di trattamento ed alla limitata diffusione atomica del Bi nella miscela mercaptide/disolfuro. Le analisi SEM della morfologia (Fig. 58d) delle pastiglie di bismuto (sintetizzate ad alta pressione a partire dalla

polveri nanostrutturate) mostrano la conservazione della nanostruttura, con una non essenziale deformazione dei grani dalla loro forma sferica, ma con una crescita nella dimensione media delle particelle (ad esempio, $D=272$ nm e $\sigma=54$ nm per le pasticche ottenute dalla compressione della nanopolvere di Bi con una dimensione media di 170 nm preparata dalla termolisi del mercaptide a 180°C) rispetto alla nanopolvere del Bi precursore, a causa delle aggregazioni dei grani indotte dal processo di compressione.

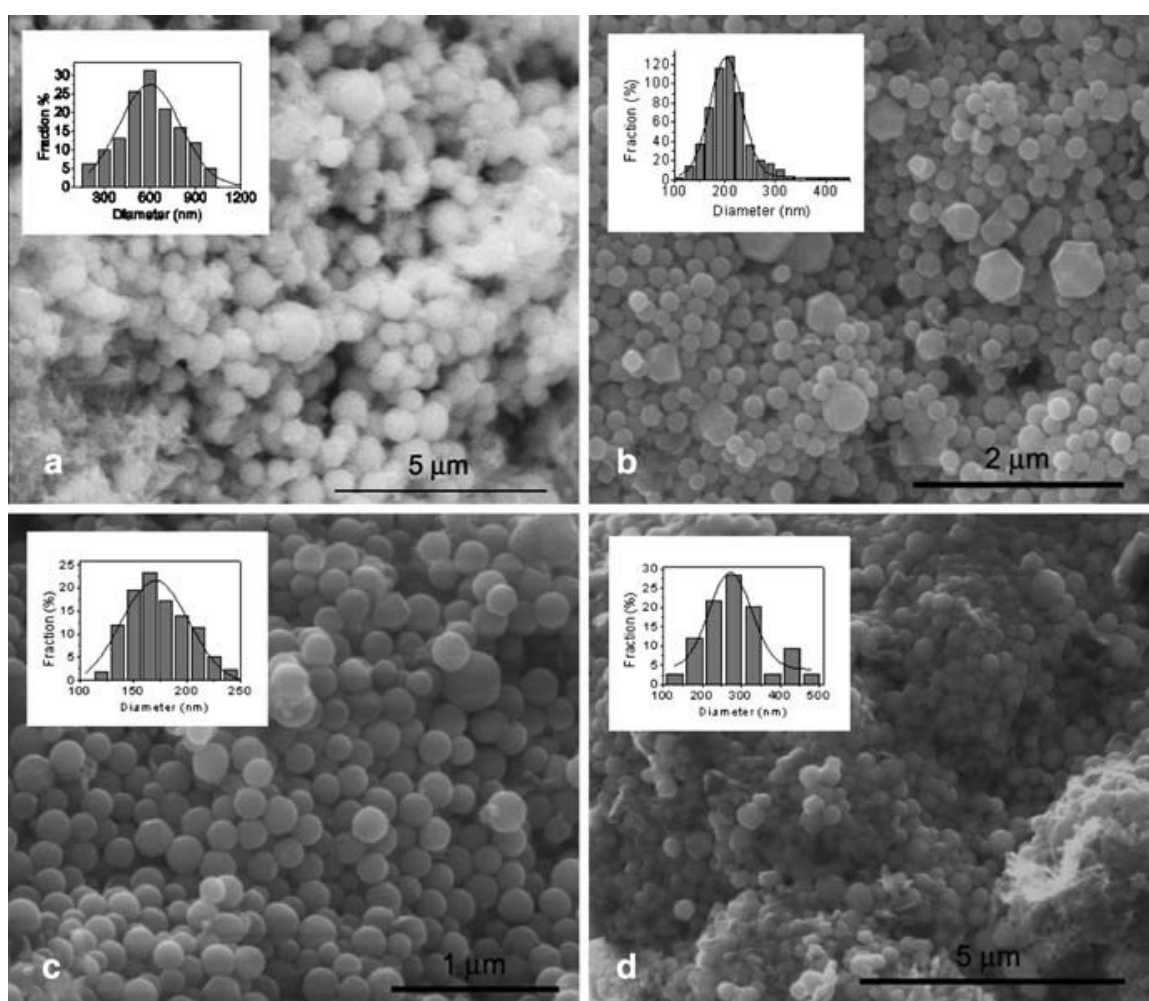


Figura 58 – Micrografie SEM rappresentative della nanopolvere di Bi ottenuta dalla decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto a 140°C (a), 160°C (b), 180°C (c) e delle pasticche di Bi (d) preparate mediante compressione uniassiale a 590 MPa, per 15 min della nanopolvere di Bi ottenuta a 180°C . I relativi istogrammi della dimensione delle nanoparticelle di Bi sono presentati come inserti.

4.5.3 Caratterizzazione Spettroscopica di Risonanza Magnetica Nucleare del sottoprodotto organico della decomposizione termica del mercaptide di Bi.

Lo spettro bidimensionale 2DCOSY (Fig.59), con esperimenti monodimensionali di HNMR sui due assi F1 ed F2, del sottoprodotto organico della decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto, mostra solo un sistema di spin, attribuibile a $(\text{SH}_{25}\text{C}_{12})_2$. Il picco a croce A in figura 59, è stato assegnato al carbonio 1 C_1 che risuona a 2.69 ppm correlato al C_2 a 1.69 ppm. Il segnale ad 1.69 ppm (C_3) è stato, a sua volta, correlato al carbonio 3 a 1.38 ppm (picco a croce B), mentre C_3 e C_{4-11} (1.33 ppm) sono stati correlati attraverso il picco a croce C. Infine, i carboni del gruppo 4-11 sembravano essere correlati al gruppo metile a 0.91 ppm attraverso il picco a croce D.

I risultati delle prove sperimentali NMR rivelano, quindi, che la decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto produce disolfuro come sottoprodotto organico.

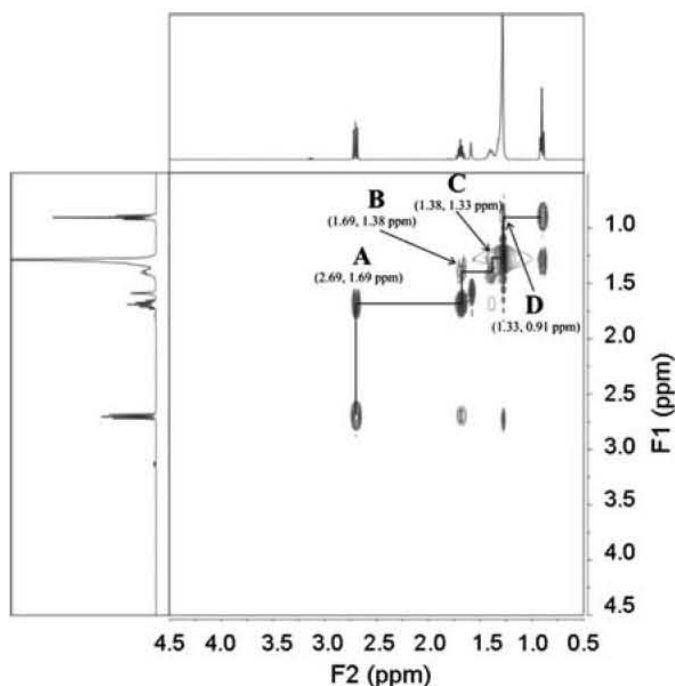


Figura 59 – Spettro 2DCOSY, con prove monodimensionali H-NMR sui due assi F1 ed F2, del sottoprodotto organico della decomposizione termica del dodecil-mercaptide di bismuto.

4.5.4 Caratterizzazioni termoelettriche delle pasticche ottenute da nanopolveri di Bi.

Il primo studio termoelettrico delle pasticche assemblate di Bi si è incentrato sulla misura delle curve di corrente-voltaggio $I=f(V)$ sia a temperatura ambiente che a ~ 77 K. Nel caso della pasticca preparata, pressando la nanopolvere di Bi di 170 nm, si può osservare in figura 60a, una corrente non lineare dipendente dal voltaggio applicato ed una più alta resistenza elettrica a ~ 77 K rispetto a temperatura ambiente, per gli stessi valori di voltaggio applicato. Questi risultati indicano un comportamento semiconduttivo. Una evidenza meglio visualizzata della non linearità della resistenza è fornita dalla conduttanza non lineare ($1/R$) dipendente dal voltaggio applicato V a temperatura ambiente e a ~ 77 K (Fig. 60b). Le curve corrente-voltaggio, per le pasticche ottenute pressando le nanopolveri di Bi di 601 e 202 nm, esibiscono un tipico comportamento metallico, tipico del Bi bulk. Fin ad adesso, la transizione semimetallo-semiconduttore nelle nanostrutture di bismuto, indotte da effetti di confinamento quantico, sono state riportate per nanoparticelle con diametri minori di 40 nm²⁰⁹, per gruppi di nanofili e film sottili al di sotto di 50 nm²¹⁰⁻²¹², e per nanofili nell'intervallo di 60-100 nm.²¹³

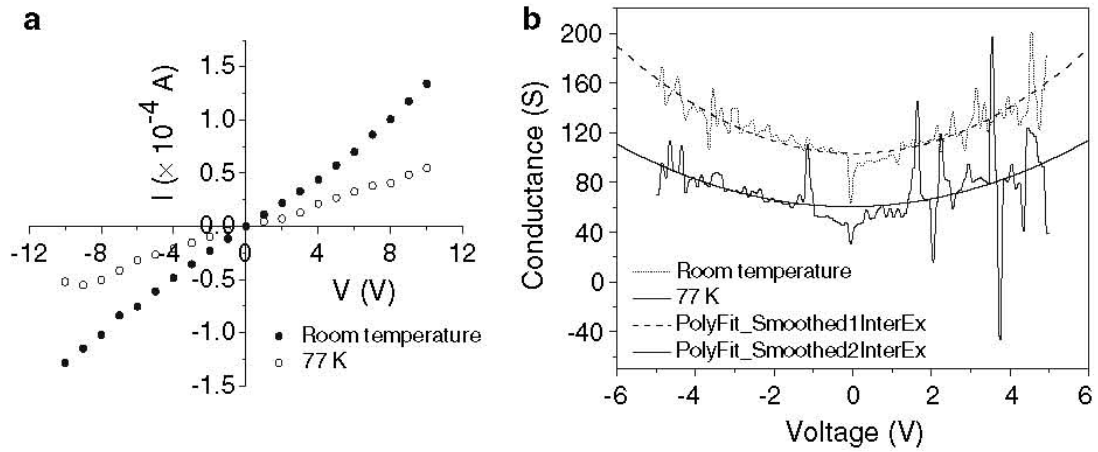


Figura 60 – Intensità di corrente diretta (I) contro voltaggio applicato (V) a temperatura ambiente (\bullet) e a 77 K (\circ) (a) e conduttanza contro voltaggio applicato (b) per la pasticca di Bi sintetizzata mediante pressione uniaassiale della polvere di Bi ottenuta dalla termolisi del mercaptide a 180°C.

Un'ulteriore evidenza del comportamento semiconduttivo delle pasticche, preparate pressando la nanopolvere di Bi di 170 nm, è stata ottenuta dalle misurazioni della temperatura in funzione della resistenza, effettuate raffreddando la pasticca di Bi da 280 fino ad 80 K al voltaggio costante pari ad 1 V (Fig. 61a). Come mostrato nella figura, la resistenza elettrica decresce al crescere della temperatura. Questo comportamento, inverso rispetto a quello del Bi bulk semimetallico, è tipico di un semiconduttore. I valori di resistenza R misurata sono stati anche diagrammati contro $(1/T)$ (Fig. 61b) al fine di valutare il salto energetico E_g . A tal fine si osserva che la resistenza di un materiale semiconduttivo è fortemente dipendente dall'ampiezza del salto di banda, seguendo l'equazione²¹⁴:

$$R = R_0 \exp(E_g/(2k_B T)) \quad (11)$$

dove R_0 , E_g , k_B e T sono la costante pre-esponenziale, il salto di energia, la costante di Boltzmann ($k_B = 8.617 \cdot 10^{-5}$ eV), e la temperatura, rispettivamente. Dunque, il salto di energia, della pasticca di Bi studiata, può essere trovato da un fit di una curva non

lineare di $R = f(1/T)$ in due intervalli di temperatura, 280-117 K e 100-82 K, dalla relazione:

$$(1/t_1) = (E_g/2k_B) \quad (12)$$

dove t_1 è stato determinato essere $t_1 = 0.00102 \pm 0.00006$ per 100-82 K e $t_1 = 0.00294 \pm 0.00003$ per 280-117 K. Il salto di energia valutato usando l'equazione 2 è $E_g \sim 0.06$ eV nell'intervallo di temperatura 280-117 K e $E_g \sim 0.17$ eV per 100-82 K.

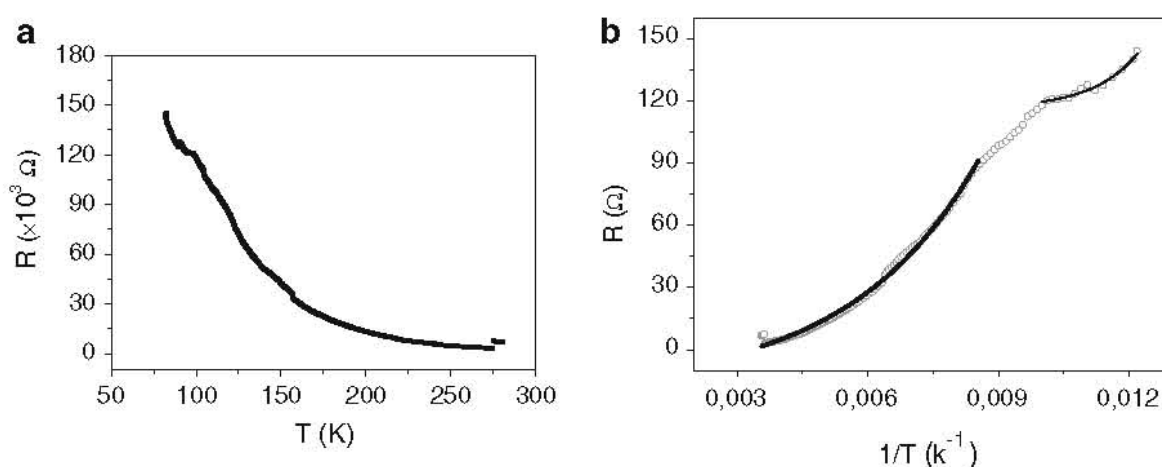


Figura 61 – Resistenza R contro temperatura T per la pasticca di Bi nanostrutturata (preparata a temperatura ambiente da una compressione uniassiale della polvere di Bi ottenuta dalla termolisi del mercaptide di bismuto a 180°C) ad 1V di voltaggio costante (a); Resistenza R contro l'inverso della temperatura $1/T$ per lo stesso campione e fit con una curva lineare negli intervalli di temperatura 280-117 K e 100-82 K (b).

L'effettivo coefficiente di Seebeck $S = \Delta V / \Delta T$ delle pasticche di Bi nanostrutturate, è stato valutato dal fitting lineare del voltaggio di Seebeck, come una funzione della differenza di temperatura nel range 318-373 K. La figura 62 riporta l'effettivo coefficiente di Seebeck come funzione della temperatura per la pasticca di Bi preparata pressando la nanopolvere di Bi di 170 nm. Può essere visto che il valore medio assoluto del coefficiente di Seebeck $S \sim -146 \mu V K^{-1}$ è maggiore di quello del Bi bulk ($-72 \mu V K^{-1}$)²¹⁵ in tutto l'intervallo di temperature analizzato. Il segno negativo dei coefficienti di Seebeck determinati mostra un comportamento semiconduttivo di tipo n.

Le pasticche ottenute dal consolidamento delle polveri di Bi di dimensioni maggiori (601 nm e 202 nm) ottenute dopo la termolisi del mercaptide di Bi a 140 °C e 160 °C, rispettivamente, mostrano alcun miglioramento nel coefficiente di Seebeck, che ha valori simili col Bi bulk.

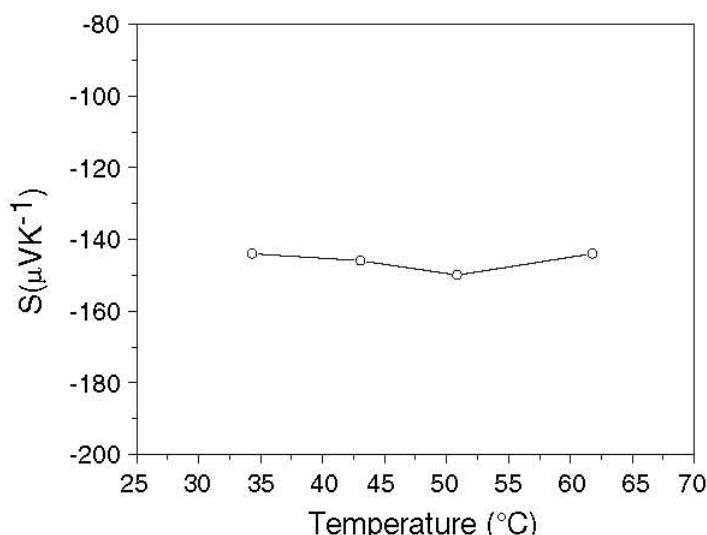


Figura 62 – Variazione nel coefficiente di Seebeck S delle pasticche di Bi nanostrutturate (preparata a temperatura ambiente mediante una compressione uniassiale della polvere di Bi ottenuta dalla termolisi del mercaptide di bismuto a 180°C) con la temperatura.

Questi risultati possono essere interpretati nella cornice della teoria che predice il maggiore incremento nel coefficiente di Seebeck rispetto al bismuto bulk nel caso di strutture quantum dots, riguardo a nanofili e a sistemi di film sottili.²¹⁶ È ben noto che il valore di S per il bismuto bulk è abbastanza piccolo a causa della uguale concentrazione di elettroni e buche, che porta ad una quasi completa cancellazione tra il contributo positivo e quello negativo al coefficiente di Seebeck, mentre la crescita del valore di S delle nanostrutture è determinata dagli effetti di confinamento quantico sulla carica elettrica che risulta in una densità elettronica aumentata di stati vicini all'energia di Fermi. In ogni caso, finora, nessuna delle nanostrutture di Bi studiate (nanofili e film sottili) con la dimensione delle unità costitutive simile alla dimensione della nanopolvere conduttiva preparata ($D=272$ nm e $\sigma=54$ nm) ha mostrato un simile

miglioramento nel valore del coefficiente di Seebeck. Ad esempio, la letteratura riporta valori di S simili a quelli del Bi bulk nell'intervallo di $70\text{-}80\ \mu\text{V K}^{-1}$ a temperatura ambiente, per nanofili di Bi di diametro di 240 e 480 nm.^{210,217}

4.6 Nanocompositi da mercaptidi – Primo Caso studio : Nanocomposito (Antimonio/Stibnite in Polistirene).

Un primo caso di interesse di formazione di nanocompositi metallo-polimero, a partire dal mercaptide come precursore, è quello che interessa la decomposizione termica del dodecil- mercaptide di antimonio $\text{Sb}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$ in polimero che dà origine ad una miscela di antimonio e solfuro di antimonio nanoscopici in polisterene, con interessanti proprietà ottiche di fluorescenza²¹⁸⁻²²¹ e fotovoltaiche²²²⁻²²³. La termolisi del mercaptide di antimonio è stata studiata sia in fase pura che in una soluzione del mercaptide stesso in polistirene. La termolisi del mercaptide di antimonio, usato come precursore, sotto vuoto, ha mostrato la formazione di una miscela di trisolfuro di antimonio (stibnite, Sb_2S_3) e di una fase di antimonio (Sb) zerovalente. Analisi XRD e di Rietveld sono state condotte sulla polvere nanostrutturata ottenuta, confermando la presenza delle due fasi di Sb_2S_3 e Sb con le relative percentuali in peso (89,6% e 10,4%, rispettivamente). Le stesse reazioni di pirolisi sono state condotte in polimero ed il materiale nanocomposito risultante è stato caratterizzato mediante Diffrazione a Raggi X (XRD), Microscopia a Trasmissione Elettronica (TEM), Spettroscopia UV-Vis e di Fluorescenza. Tale caratterizzazione strutturale del nanocomposito insieme alle misure ottiche, condurrà all'accertamento della presenza di una miscela ben dispersa di nanoclusters di antimonio e stibnite (15-30 nm di dimensione) nella fase polimerica, con una forte emissione nel visibile (432 nm) sotto eccitazione nell'UV (371 nm).

4.6.1 Caratterizzazione termica del Mercaptide di Sb.

L'informazione che possiamo ricavare dal termogramma DSC del mercaptide di antimonio puro (Fig. 63) e' la temperatura di fusione dello stesso corrispondente al picco endotermico a circa 48°C.

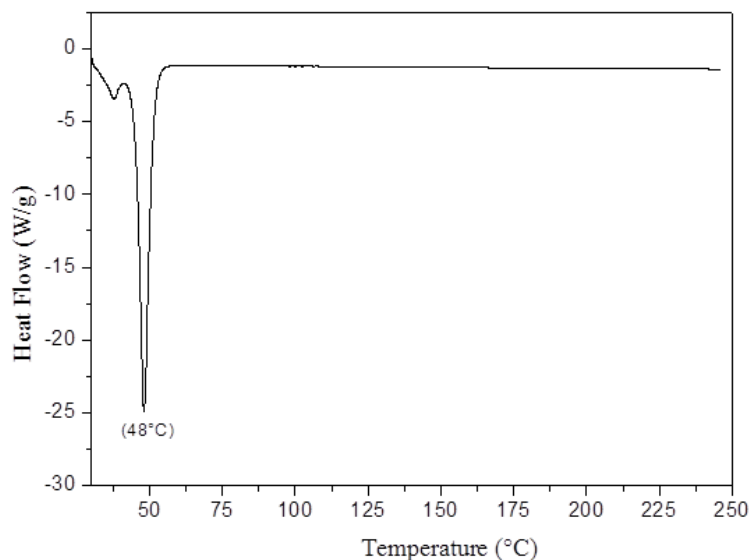


Figura 63 - Termogramma DSC (velocità di riscaldamento 10 °C/min) del dodecil-mercaptide di antimonio sotto flusso di azoto e con capsulina ermetica forata contenente il campione.

4.6.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali della nanopolvere di Stibnite/Antimonio.

La natura dei prodotti inorganici che risultano dalla pirolisi del dodecil-mercaptide di antimonio è stata studiata mediante XRD (Fig. 64). Al fine di ottenere un'analisi di fase accurata e quantitativa, è stato effettuato una analisi Rietveld più accurata. Due fasi principali sono state individuate: stibnite (Sb_2S_3 , modello di riferimento N° 01-073-0393 sistema cristallino Ortorombico, gruppo spaziale Pnma, parametri del reticolo cristallino $a = 11.3107 \text{ \AA}$, $b = 3.8363 \text{ \AA}$, $c = 11.2285 \text{ \AA}$, $V = 487.22 \text{ \AA}^3$) ed antimonio (Sb, modello di riferimento N° 01-085-1324, sistema cristallino Romboedrico, gruppo spaziale R-3m, parametri del reticolo cristallino $a = 4.3007 \text{ \AA}$, $b = 4.3007 \text{ \AA}$, $c = 11.2220 \text{ \AA}$, $V = 179.75 \text{ \AA}^3$).

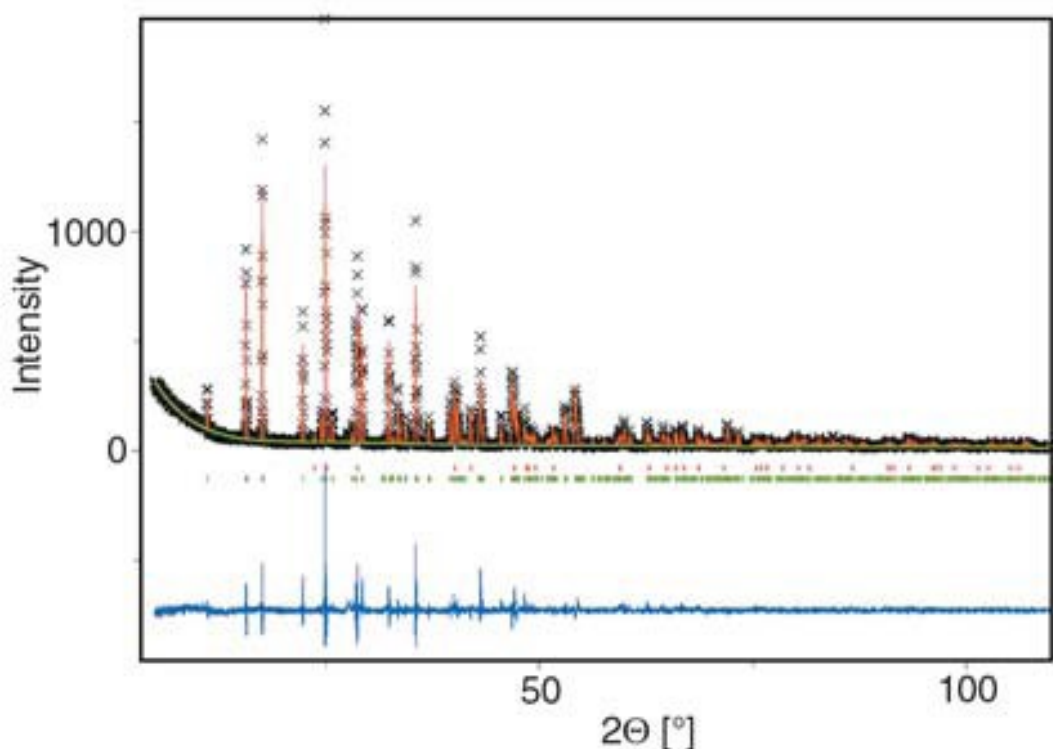


Figura 64 – Pattern di diffrazione XRD della polvere inorganica derivante dalla termolisi del $\text{Sb}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_3$, condotta sotto vuoto a 350°C . I patterns XRD osservati e calcolati sono riportati come croci nere e linea rossa. La differenza tra gli spettri calcolati e quelli sperimentali è riportata come linea blu. Le barrette rosse sono i marcatori dei picchi dell'antimonio invece quelle verdi rappresentano la stibnite.

Una quantizzazione preliminare dell'ammontare dei due componenti nella miscela di polvere studiata, effettuata usando il rapporto RIR, mostra la presenza in peso del 95% di stibnite e del 5% di antimonio. Comunque, una quantizzazione di fase più sofisticata è stata condotta usando il metodo di affinamento di Rietveld con il programma GSAS. I fattori finali di accordo del calcolo Rietveld per la miscela investigata stibnite/antimonio sono: $R_{wp}=16.7\%$, $R_p = 12.9\%$ e $\chi^2 = 1.6$, con una stima in peso della fase Sb pari al 10.4% e di quella Sb_2S_3 al 89.6%. I parametri reticolari di affinamento di queste fasi sono: stibnite $a=11.3103 \text{ \AA}$, $b = 3.8367 \text{ \AA}$, $c = 11.2289 \text{ \AA}$, $V=487.27 \text{ \AA}^3$ ed antimonio $a = 4.3073 \text{ \AA}$, $b=4.3073 \text{ \AA}$, $c = 11.2752 \text{ \AA}$, $V = 181.16 \text{ \AA}^3$.

Il risultato del metodo Rietveld è stato ottenuto rifinando il sottofondo, entrambe le celle, i profili, le intensità e l'orientazione. Come si può vedere, i parametri del reticolo

cristallino calcolati per la stibnite sono in buon accordo con quelli osservati, mentre i parametri del reticolo cristallino calcolati per l'antimonio sono leggermente più rispetto a quelli previsti. Entrambi i metodi mostrano chiaramente che la stibnite è la fase principale, mentre l'antimonio è presente soltanto in piccola quantità.

La micrografia SEM della fase inorganica $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Sb}$ (Fig. 65), prodotta dalla decomposizione termica sotto vuoto del dodecil-mercaptide di antimonio, mostra due differenti fasi solide: una, fatta di cristalli di forma prismatica, corrisponde alla stibnite (Fig. 65a), e l'altra, fatta di cristalli aggregati poliedrici, corrisponde all'antimonio zerovalente (Fig. 65b). La dimensione dei cristalli è stata valutata dalle micrografie SEM mediante il programma di analisi dell'immagine Sigma Pro Scan 5.0 ed ha fornito le seguenti informazioni: i cristalli prismatici di stibnite hanno un intervallo di lunghezza che va dai 30 ai 150 μm e di diametro circa 10-20 μm , mentre i cristalli poliedrici di stibnite hanno una dimensione media di 2-3 μm .

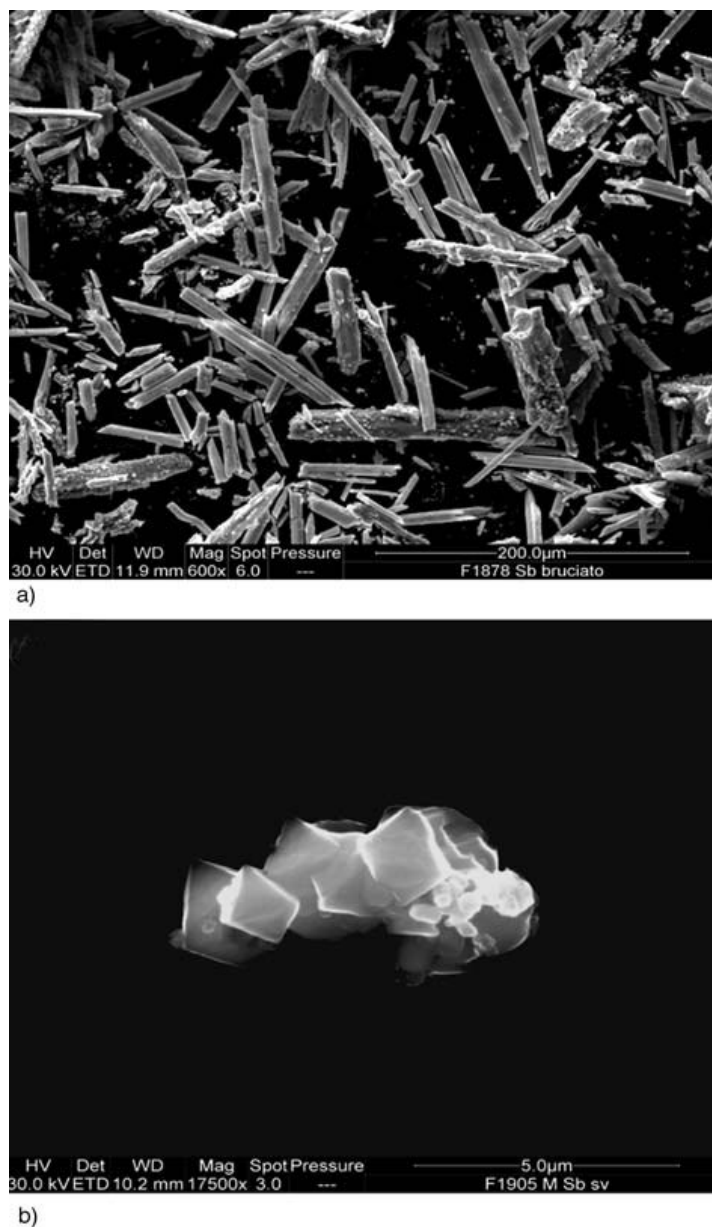


Figura 65 – Micrografia SEM rappresentativa della polvere risultante dalla termolisi del dodecil-mercaptide di antimonio, a 350°C e sotto vuoto : a) cristalli prismatici di stibnite e b) cristalli poliedrici di antimonio.

4.6.3 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito di Stibnite/Antimonio in Polistirene.

Il pattern XRD del film di nanocomposito stibnite-antimonio/polistirene (Fig. 66) mostra un riflesso slargato a circa 20°, corrispondente all'alone diffuso della matrice di polistirene amorfo e differenti picchi derivanti dai patterns di diffrazione della fase

nanostrutturata inorganica. L'analisi di fase del dodecil-mercaptide di antimonio decomposto in polistirene porta all'identificazione di due fasi principali: stibnite (Sb_2S_3 , modello di riferimento N° 01-073-0393) ed antimonio (Sb , modello di riferimento N° 01-085-1324), proprio come nel caso già visto precedentemente della decomposizione termica del dodecil-mercaptide di antimonio puro.

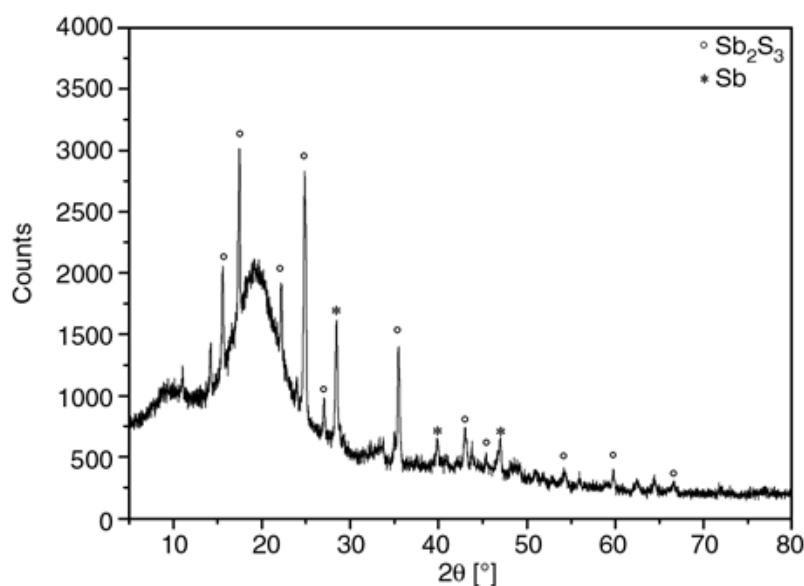


Figura 66 – Pattern XRD della blend del dodecil-mercaptide di antimonio in polistirene trattata termicamente a 250°C. Misura effettuata a temperatura ambiente con radiazione Cu K_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$).

Una micrografia TEM rappresentativa del sistema stibnite-antimonio/polistirene è mostrata in figura 67, la dimensione media che si è stimata dei nanocristalli inorganici (clusters di stibnite e di antimonio) è stata di circa 15-30 nm.

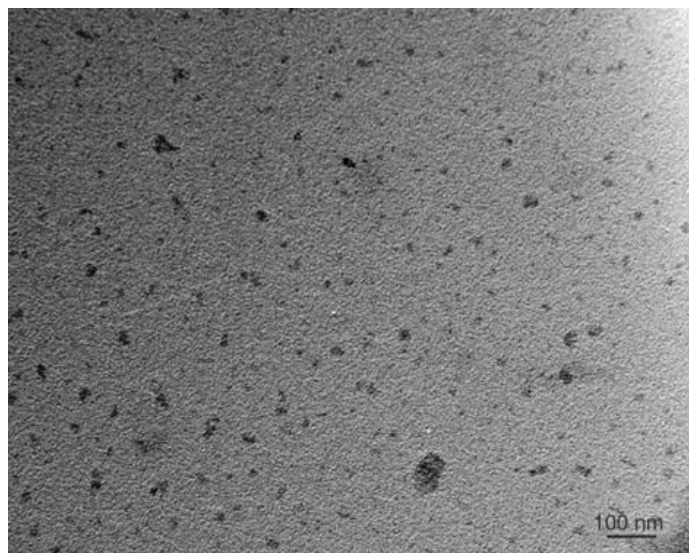


Figura 67 – Tipica micrografia TEM della blend del dodecil-mercaptide di antimonio in polistirene trattata termicamente a 250°C.

4.6.6 Caratterizzazioni ottiche del nanocomposito di Stibnite/Antimonio in Polistirene.

Gli spettri di fotoluminescenza dei film di nanocomposito antimonio-stibnite/polistirene sono mostrati in figura 68. Si può notare che i picchi di eccitazione e di emissione sono spostati a maggiori valori di lunghezze d'onda rispetto ai corrispondenti picchi del polistirene puro usato che esibisce un massimo di banda di emissione a 389 nm per un massimo di eccitazione a 296 nm. Infatti, il picco della banda di emissione del sistema stibnite-antimonio/polistirene appare a 432 nm quando lo stesso sistema è eccitato a 371 nm che corrisponde al massimo dello spettro di assorbimento (Fig. 68). Questi spettri mostrano una forma simile, a quella degli spettri di coloranti organici luminescenti, in ragione del fatto che gli spettri di eccitazione e di emissione risultano abbastanza simmetrici (picchi di forma specchiata)²²⁴. Questa caratteristica è raramente osservata con le nanoparticelle, per il fatto che i nanocristalli usualmente esibiscono un assorbimento slargato con degli spettri di fotoluminescenza stretti e simmetrici (ampiezza totale a mezza altezza massimo di 25-40 nm).²²⁴ La presenza di una coda

nello spettro di emissione del nanocomposito può essere spiegata tenendo conto della distribuzione della dimensione e della forma non omogenea delle nanoparticelle dentro al polimero, che producono così differenti spettri di emissione. Come riportato in letteratura²³⁵⁻²³⁷, la presenza di trappole superficiali, che modulino le emissioni dei nanocristalli, potrebbe anche essere presa in considerazione.

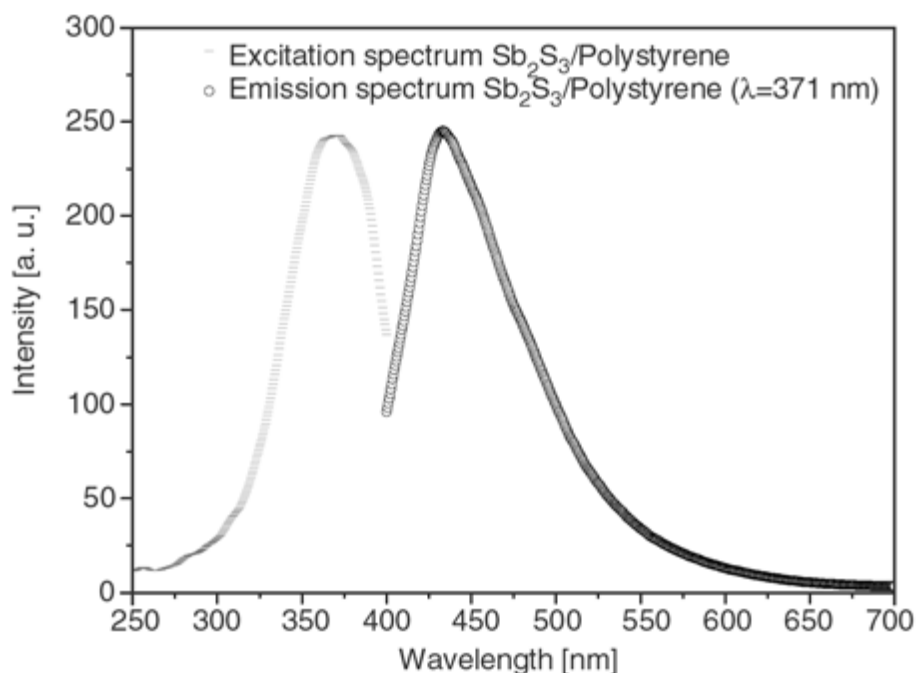


Figura 68 – Spettro di fotoluminescenza di un film di nanocomposito stibnite-antimonio/polistirene.

Al fine di escludere che il segnale di fotoluminescenza fosse rilasciato dalla presenza del polistirene, lo spettro di emissione del nanocomposito è stato registrato a 296 nm, che è la lunghezza d'onda di eccitazione tipica del polistirene. Come risultato questo esperimento fornisce un segnale di emissione con un massimo a 424 nm (dati non mostrati). Questa banda di fotoluminescenza mostra una più bassa intensità ed uno spostamento del massimo rispetto a quello ottenuta con una $\lambda_{exc} = 371$ nm, escludendo un possibile ruolo del polistirene nella fotoluminescenza del materiale nanocomposito. Inoltre, il valore approssimato dell'energia della band-gap del nanocomposito ($E_g =$

hc/λ_{em}) è stato valutato dalla lunghezza d'onda del picco di emissione massimo negli spettri di fotoluminescenza. Il valore misurato di questo band-gap energetica è di circa 2.87 eV ($\lambda_{em} = 432$ nm) che è circa 1 eV maggiore dello stesso valore della stibnite bulk (da 1.6 a 1.9 eV).^{225,226} Ciò risulta in accordo con il ben noto effetto di confinamento quantico osservato con i materiali semiconduttori nanostrutturati.^{227,228}

4.7 Nanocompositi da mercaptidi – Secondo Caso studio : Nanocomposito (Solfuro Rameoso in Polistirene).

Il secondo caso studio relativo alla sintesi di nanocompositi metallici in polimero a partire dalla decomposizione termica di un mercaptide, prende in considerazione una fase nanoscopica di solfuro rameoso (Cu_2S) generata dalla termolisi di molecole di dodecil-mercaptide di rame monovalente ($CuSC_{12}H_{25}$) in una matrice polimerica di polistirene amorfo. È stata effettuata una caratterizzazione termica sul mercaptide precursore al fine di indentificare la fase formatasi dopo il trattamento termico. I prodotti intermedi della decomposizione termica del mercaptide, in particolare il tioetere, ha avuto un'azione di forte agente protettivo, cappando le nanoparticelle ed impendendo l'aggregazione e la crescita. È stata condotta un'analisi morfologico-strutturale (XRD e TEM) sul nanocomposito metallo-polimero ottenuto; ed in seguito ad una caratterizzazione ottica di fotoluminescenza si è visto che il materiale prodotto che era giallo e trasparente, mostrava avere un'emissione luminescente abbastanza forte nel rosso visibile.

4.7.1 Caratterizzazione termica del Mercaptide di Cu(I).

L'analisi termogravimetrica (TGA, Fig.69) ha mostrato la formazione di solfuro di rame monovalente alla temperatura di circa 200°C (infatti il residuo percentuale in peso ha corrisposto esattamente alla percentuale teorica del Cu₂S presente nel mercaptide precursore).

Infatti, ipotizzando che la decomposizione avvenga seguendo la seguente reazione:



e calcolando le moli di 1gr di mercaptide abbiamo:

$$\text{Moli}_{(\text{CuSC}_{12}\text{H}_{25})_n} = 1 / 264,9379 = 3,774 * 10^{-3}$$

dove $\text{PM}_{(\text{CuSC}_{12}\text{H}_{25})_n} = 264,9379$ u.m.a.

ora, le moli di mercaptide corrispondono per stechiometria al doppio delle moli di Cu₂S formatesi, quindi la massa di Cu₂S è

$$0,5 \text{ Moli}_{(\text{CuSC}_{12}\text{H}_{25})} = \text{Moli}_{(\text{Cu}_2\text{S})} = 1,887 * 10^{-3} \text{ da cui}$$

$$m_{(\text{Cu}_2\text{S})} = \text{PM}_{(\text{Cu}_2\text{S})} * 0,5 \text{ Moli}_{(\text{CuSC}_{12}\text{H}_{25})} = 0,300 \text{ gr}$$

che rappresenta il 30 % della massa di mercaptide, cioè il valore teorico del residuo in peso al seguito della degradazione.

L'analisi di Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC), mostrata nell'inserito di figura 69, ci ha evidenziato diversi segnali endotermici che corrispondevano a: (i) la transizione liquido-cristallino (da stato lamellare a quello colonnare) alla temperatura di 104°C; (ii) la fusione della fase colonnare alla temperatura di circa 142°C; (iii) la decomposizione termica del mercaptide a circa 206°C e (iv) un picco endotermico molto

slargato nell'intervallo di 190-260°C , corrispondente probabilmente all'evaporazione dei sottoprodotti della decomposizione (ad esempio, dodecil-tioetere $S(C_{12}H_{25})_2$).²⁰⁸

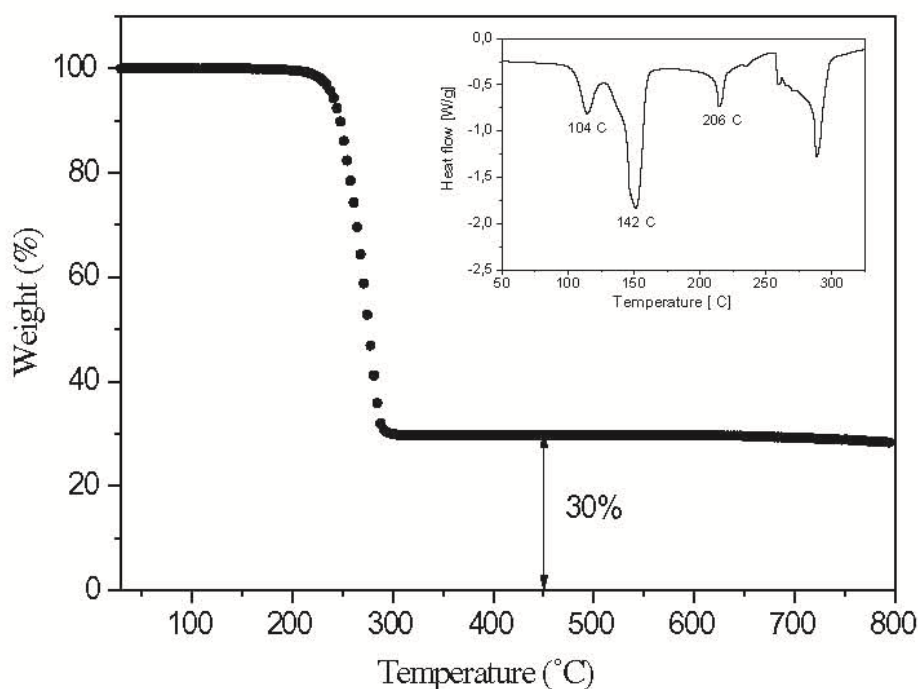


Figura 69 – Termogrammi TGA e DSC (nell’inserto) del dodecil-mercaptide di rame (I) puro; eseguiti entrambi sotto flusso di azoto con velocità di riscaldamento di 10°C/min, nel DSC capsulina ermetica forata contenente il campione.

4.7.2 Caratterizzazioni morfologico-strutturali del nanocomposito di Cu_2S in Polistirene.

La morfologia intima del film di nanocomposito è stata analizzata mediante Microscopia a Scansione Elettronica (TEM). La micrografia data in figura 70, mostra una dispersione a contatto libero di nanoparticelle di solfuro rameoso di forma sferica. Le nanoparticelle esibivano una distribuzione di dimensione mono-modale ed abbastanza stretta, caratterizzata da un diametro medio di circa 6.8 nm con una deviazione standard di 1.1 nm (analizzate usando il programma di analisi delle immagini Sigma Scan Pro 5.0).

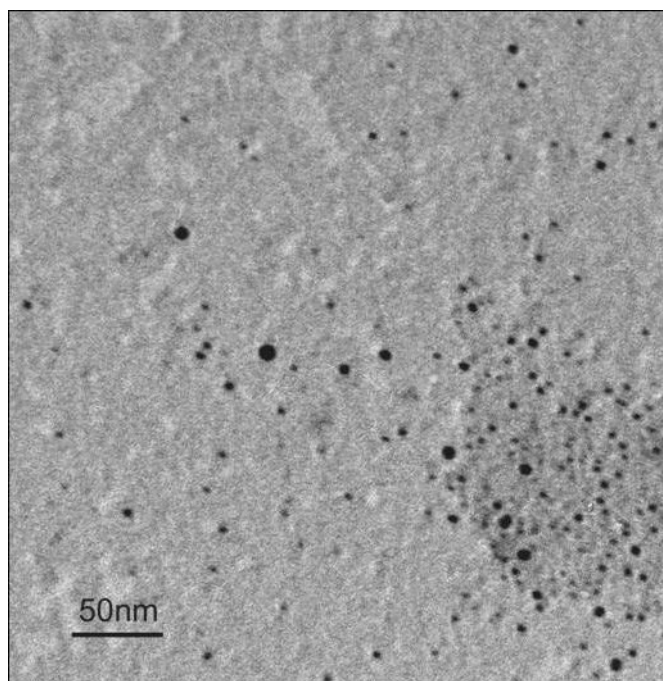


Figura 70 – Micrografia TEM di nanoparticelle di Cu₂S inglobate in polistirene.

La natura della fase solida generata dalla decomposizione termica del dodecilmercaptide di rame (I) nel polistirene amorfo è stata determinata mediante analisi diffrattometriche ai raggi X (XRD) sui film di nanocomposito metallo-polimero. Al fine di migliorare il diffrattogramma XRD, la fase inorganica nanoscopica è stata isolata dal polistirene amorfo (mediante dissoluzione/centrifugazione) ed un XRD è stato condotto sulla polvere purificata risultante (Fig. 71). Come visibile, i principali picchi nel pattern di diffrazione sono esattamente corrispondenti a quelli dello standard monoclinico del solfuro rameoso. I picchi principali sono quelli sei seguenti piani cristallini : (231), (331), (413), (721), (106), (706). I risultati ottenuti sono in accordo con i files JCPDS 33-490. Una stima approssimativa della dimensione delle nanoparticelle è stata ottenuta applicando l'equazione di Scherrer al segnale più intenso (231) e la dimensione media valutata è risultata essere di 10 nm. La stima della dimensione dei cristalliti risulta con questo metodo maggiore della dimensione media degli stessi ottenuta mediante analisi

TEM (circa 6,8 nm), a causa della sovrastima implicita dell'XRD dovuta all'assenza del contributo di diffrazione proveniente dai cristalli più piccoli.

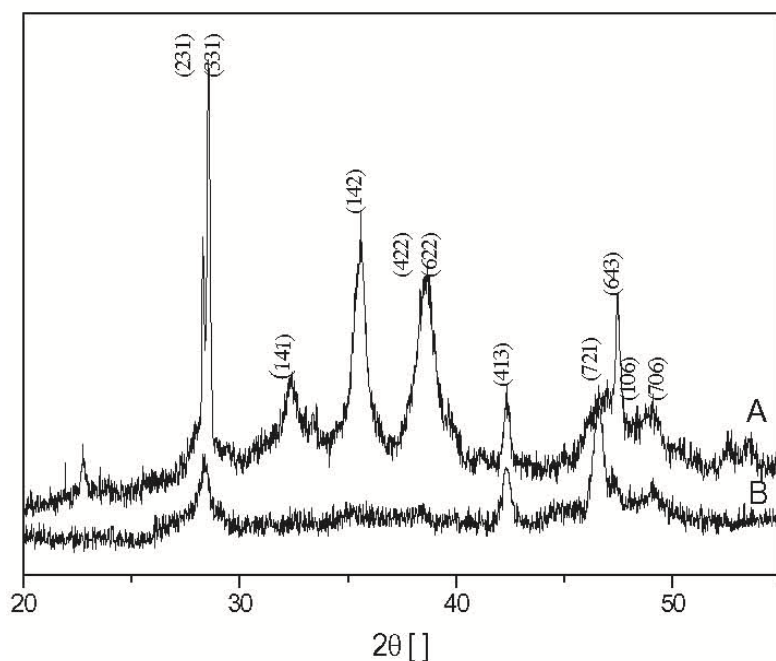


Figura 71 – Diffratogrammi XRD di: (A) Standard di Cu₂S e (B) Nanoparticelle di Cu₂S estratte dal film di nanocomposito. Misure effettuate a temperatura ambiente con radiazione Cu K _{α} ($\lambda=1,54056$ Å).

4.7.3 Caratterizzazioni ottiche del nanocomposito di Cu₂S in Polistirene.

Le proprietà ottiche dei films di Cu₂S/polistirene sono state indagate mediante spettroscopia di assorbimento e di emissione. Lo spettro del film UV-Vis è mostrato in figura 72. Come visibile, lo spettro sembra contenere due assorbimenti: uno più intenso alla lunghezza d'onda di 357 nm ed un altro slargato e di più bassa intensità a 420 nm. Questo ultimo picco è il responsabile della colorazione di giallo del film di nanocomposito.

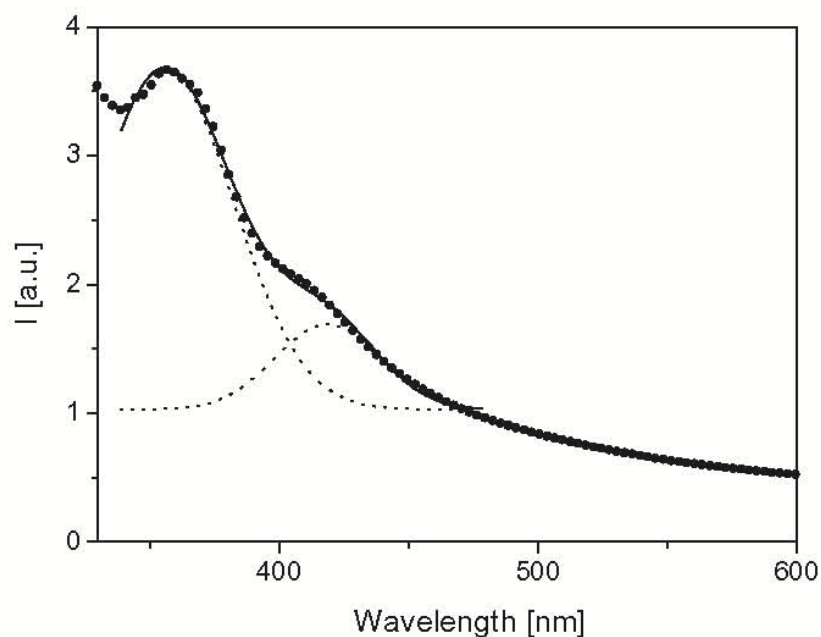


Figura 72 – Spettro di assorbimento UV-Vis del film di nanocomposito Cu₂S/Polistirene.

La blend di precursore CuSCl₂H₂₅/polistirene non ha mostrato caratteristiche di fluorescenza, mentre il film di nanocomposito Cu₂S/polistirene, ottenuto dopo un trattamento termico della blend, risultava un materiale abbastanza fluorescente, capace di emettere luce arancio-rossa all'esposizione ad una lampada UV ($\lambda_{ec} = 365$ nm). Le caratteristiche di fluorescenza del film di nanocomposito sono state accuratamente studiate mediante fluorimetria. Gli spettri di fluorescenza sono dati in figura 73 e 74. Lo spettro di eccitazione delle nanoparticelle di Cu₂S incluse in polistirene è stato caratterizzato dalla presenza di una larga banda uniformemente estesa attraverso la regione spettrale compresa tra i 280-430 nm. In particolare, tre massimi di intensità simili sono visibili a 285 nm, a 351 nm e a 391 nm. Le caratteristiche di emissione dei film sono state ottenute per ogni lunghezza d'onda del massimo di eccitazione. Si è notato che eccitando il campione a queste tre lievemente differenti lunghezze d'onda, la posizione del picco di emissione non cambiava significativamente, ma venivano osservate solo delle differenze nell'intensità del picco. La maggiore intensità è

stata ottenuta, eccitando il film a 391 nm. In dettaglio, il picco di emissione, prodotto dall'eccitazione a 391 nm, può essere convoluto in due segnali : il primo consistente in una banda di emissione molto intensa e strettamente simmetrica, con un massimo a 642 nm, l'altro consistente invece in una banda slargata di bassa intensità con un massimo a 697 nm (vedi Fig. 74). In accordo con la forma e le posizioni del picco, la prima banda di emissione dovrebbe corrispondere all'emissione di bordo banda della nanoparticella di semiconduttore, mentre la seconda banda di emissione può essere attribuita all'emissione di banda-trappola (ovvero l'emissione di fluorescenza generata dai difetti presenti sulla superficie delle nanoparticelle di solfuro rameoso).^{229,230} L'energia della band-gap del solfuro di rame(I) è stata stimata dal valore della lunghezza d'onda del massimo di emissione del picco convoluto che corrisponde all'emissione di bordo banda, in accordo con la seguente relazione : $E_g = hc/\lambda_{em}$. Il valore dell'energia di band-gap del Cu₂S nanoscopico è stato trovato essere circa 1.93 eV, che è risultato essere 0.73 eV maggiore dello stesso valore nel semiconduttore bulk, che è 1.2 eV. Tale effetto, evidentemente, è relativo al confinamento quantico che caratterizza le fasi semiconduttive su di una scala nanometrica. Il fenomeno di emissione osservato, è il risultato di un cambio della densità nei livelli elettronici di energia. Infatti nel regime nanoscopico, la band-gap di materiali semiconduttivi dipende dalla dimensione, e tale fenomeno permette quindi di avere proprietà ottiche variabili in funzione della dimensione delle nanoparticelle,^{231,232} cosa davvero importante per applicazioni tecnologiche.

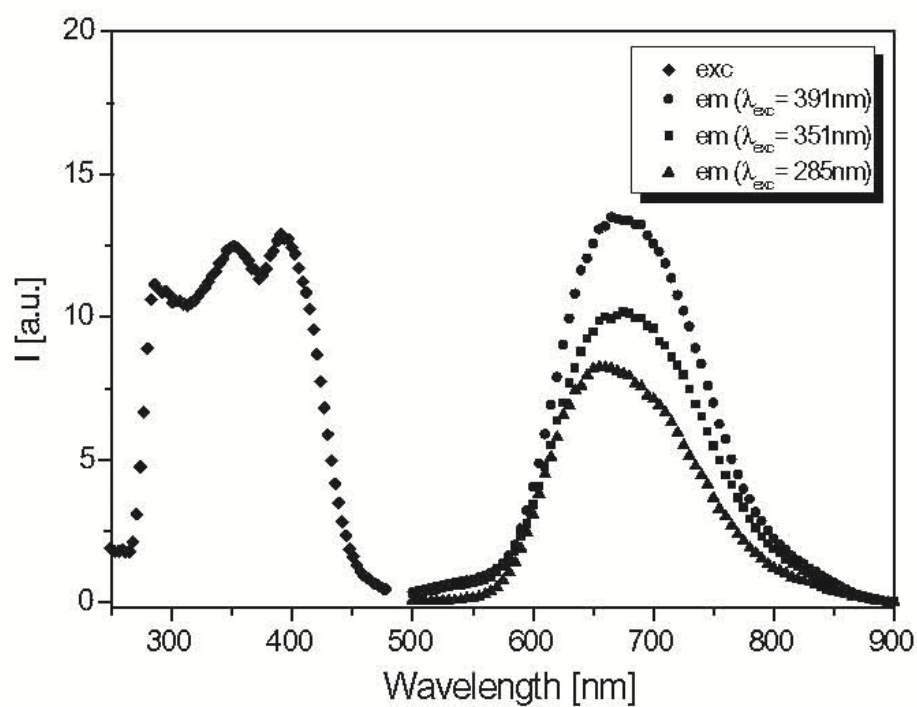


Figura 73 – Spettri di eccitazione e di emissione del film di nanocomposito $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Polistirene}$.

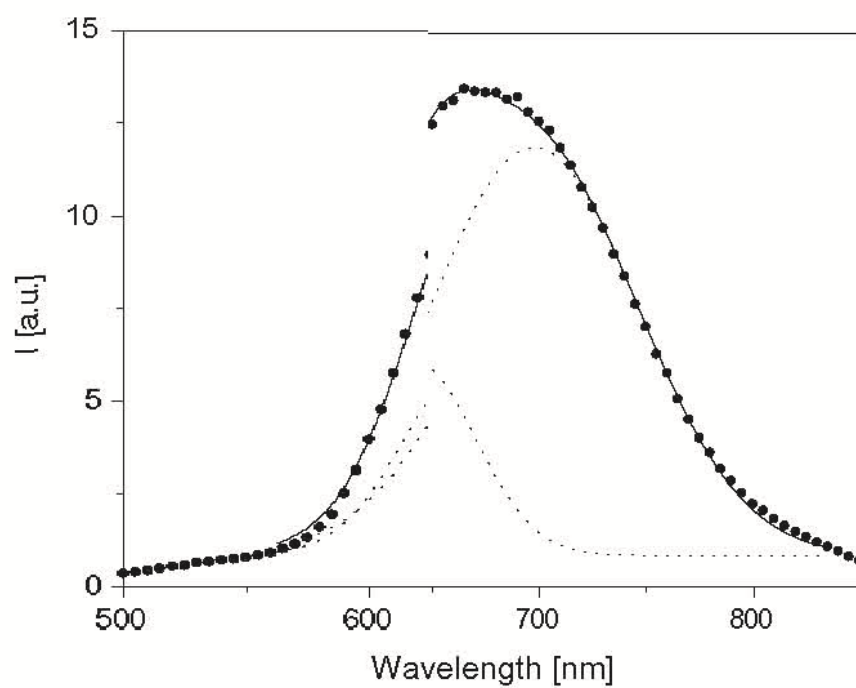


Figura 74 – Spettro di emissione deconvoluto del film di nanocomposito $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Polistirene}$ (eccitato a 391 nm).

4.8 Caratterizzazione ottica dei Nanocompositi Au/PS e Au-Ag/PS , ottenuti dai Mercaptidi (paragrafi 3.8, 3.9, 3.10).

Clusters di Au e di leghe Au/Ag sono stati sintetizzati mediante trattamento termico temprante blando di miscele Au-tiolati e di miscele di Au/Ag-tiolati. La possibilità di modulare la luce emessa mediante (i) Au legato con Ag (o altri metalli) e (ii) o con uno strato protettivo di molecole aromatiche (ad esempio 2-mercapto-1-metil-imidazolo) coniugate attraverso l'atomo di S sulla superficie del cluster di Au, rende questa nuova classe di molecole con alta fluorescenza, estremamente adatte per applicazioni tecnologiche in differenti campi industriali (ad esempio anticontraffazione, conversione verso il basso, elettroluminescenza, tracciatura biologica, etc.).

I film plastici sono trasparenti sotto luce visibile ma hanno mostrato caratteristiche di fluorescenza molto intense sotto esposizione a onde corte (254 nm) ed a onde lunghe (365 nm) di luce ultravioletta. Il colore di emissione del film era dipendente dal tipo di cluster inglobato ed andava da un giallo-verde ad un arancio-rosso.

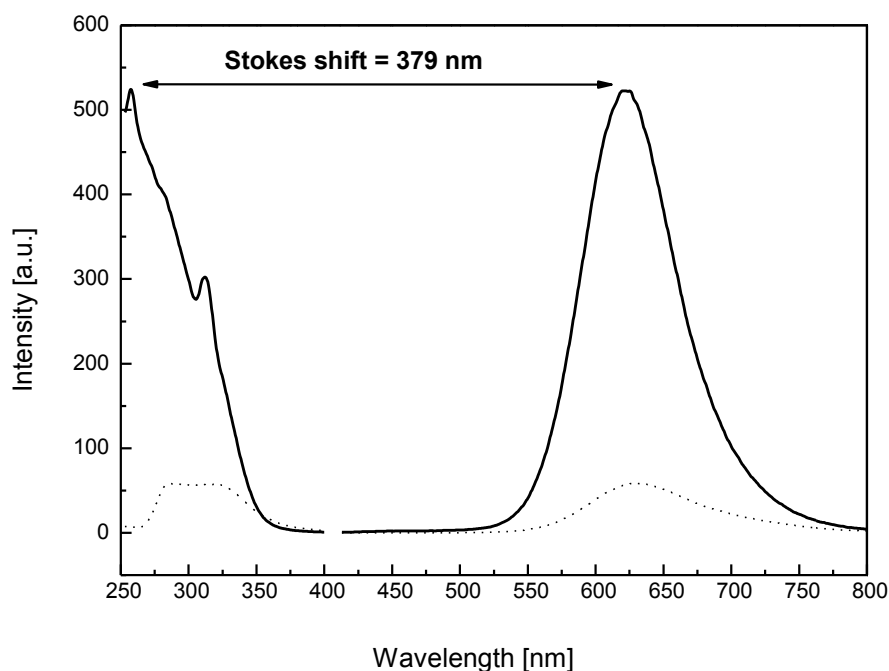


Figura 75 - Spettri di Fotoluminescenza di clusters di Au inglobati in polimero ottenuti da Au-tiolati lineari.

La figura 75 mostra gli spettri di Fotoluminescenza dei clusters di Au inglobati in polimero ottenuti mediante trattamento termico blando di n-alchil tiolati (la linea tratteggiata per i precursori a base di $\text{AuSC}_{12}\text{H}_{25}$, la linea solida per i precursori a base di $\text{AuSC}_{14}\text{H}_{29}$). Lo spettro dei clusters a base di $\text{Au}_x(\text{SC}_{14}\text{H}_{29})_y$ mostra un forte picco di emissione centrato a $\lambda=633$ nm. Questo spettro di emissione è stato ottenuto per una λ_{exc} di 254 nm che è il massimo della lunghezza d'onda di eccitazione ed il corrispondente Stokes shift è pari a $\Delta\lambda=379$ nm. I sistemi a base di $\text{Au}_x(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_y$ e $\text{Au}_x(\text{SC}_{14}\text{H}_{29})_y$ hanno lo stesso valore massimo di emissione (corrispondente al colore arancio-rosso) quando eccitati a 330 nm e 254 nm, rispettivamente. Comunque i valori del Quantum Yield (Q.Y.) dei due sistemi sono abbastanza differenti (il sistema ottenuto a partire da $\text{Au}_x(\text{SC}_{14}\text{H}_{29})_y$ ha il più alto valore di Q.Y.).

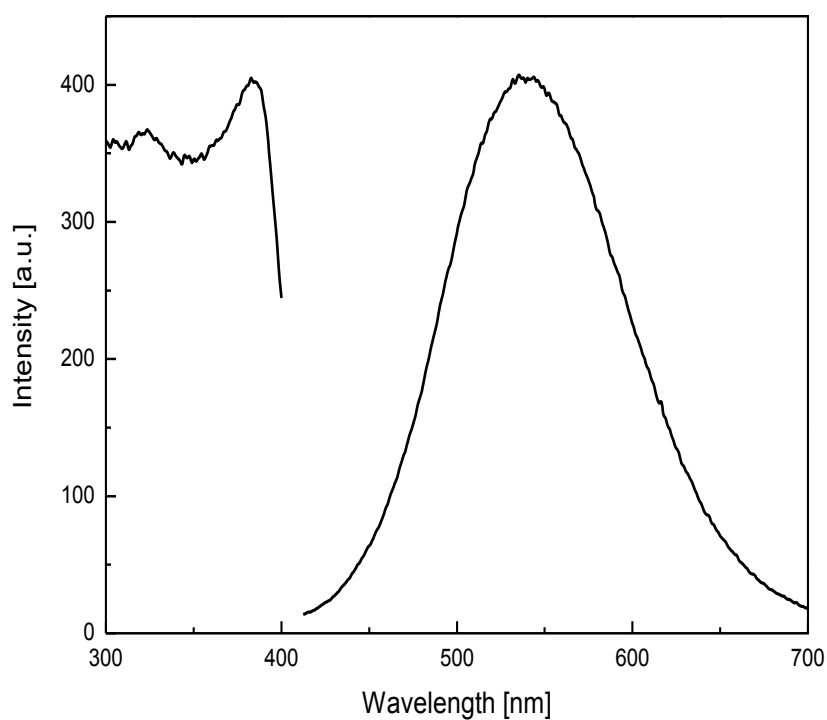


Figura 76 - Spettri di Fotoluminescenza dei clusters di AuMMI inglobati in polimero.

La figura 76 mostra gli spettri di fotoluminescenza dei clusters di oro inglobati in polimero ottenuti a partire da AuMMI. Come visibile, questo materiale mostra un forte picco di emissione centrato a $\lambda=520$ nm ($\lambda_{\text{exc}}=383$ nm), che corrisponde al colore giallo-verde.

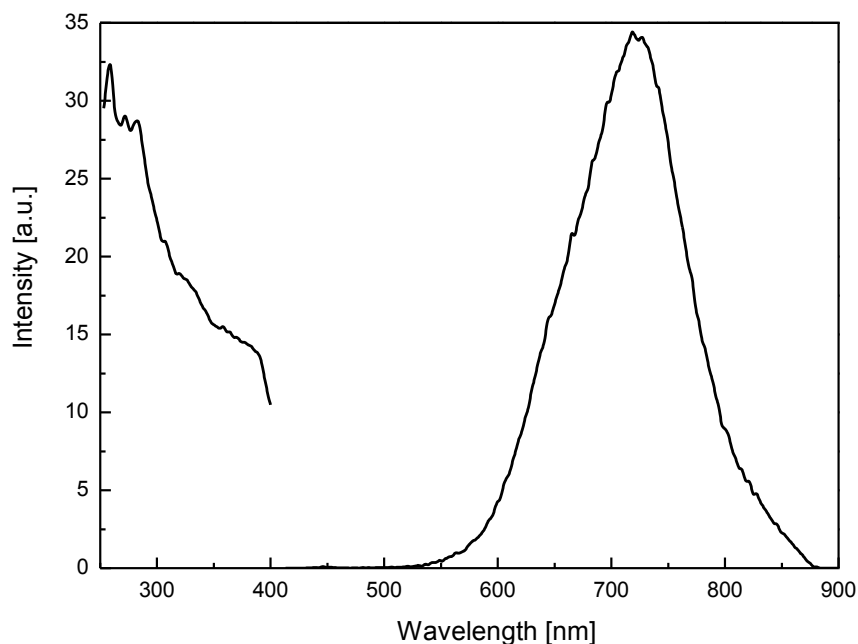


Figura 77 - Spettri di Fotoluminescenza dei clusters di lega Au/Ag inglobati in polimero.

Gli spettri di fotoluminescenza in figura 77, mostrano il forte picco di emissione dei clusters della lega Au/Ag prodotti mediante riscaldamento blando di una soluzione in eptano di $AuSC_{14}H_{29}$ e AgTDM (il picco è centrato a $\lambda=710$ nm e corrisponde ad una lunghezza d'onda di eccitazione pari a 254 nm, lo Stokes shift corrispondeva a 456 nm). Il confronto degli spettri di fotoluminescenza dei clusters della lega Au/Ag con i clusters $Au_x(SC_{14}H_{29})_y$ evidenzia uno spostamento verso il rosso del picco di emissione al crescere del contenuto di Ag, in accordo con la letteratura.²³³ Al contrario, la presenza dell'MMI sulla superficie dei clusters di Au porta ad uno spostamento verso il blu del picco di emissione. I larghi valori di Stokes shift osservati per questi particolari sistemi fluorescenti posso essere ascritti ad emissioni che comprendono transizioni elettroniche dalla banda sp alla banda d.²³⁴

In figura 78, ecco come appare un film di nanocomposito di Au o di lega di Au-Ag in polimero alla luce del giorno, senza essere eccitato da una lunghezza d'onda UV specifica, trasparente ed incolore.

Nelle figure dalla 79 alla 81 abbiamo delle immagini dei campioni di nanocomposito sopra illustrati, illuminati alle specifiche lunghezze d'onda di eccitazione, che rilasciano le colorazioni di emissione di fluorescenza, precedentemente esaminate.



Figura 78 – Campione di nanocomposito Au- Polimero come appare alla luce del giorno.



Figura 79– Campione di Nanocomposito Au, ottenuto a partire dal tetradecil mercaptide di oro(I), con emissione luminescente nel visibile a 633 nm ottenuta illuminando ad una lunghezza d'onda di eccitazione di 254 nm.

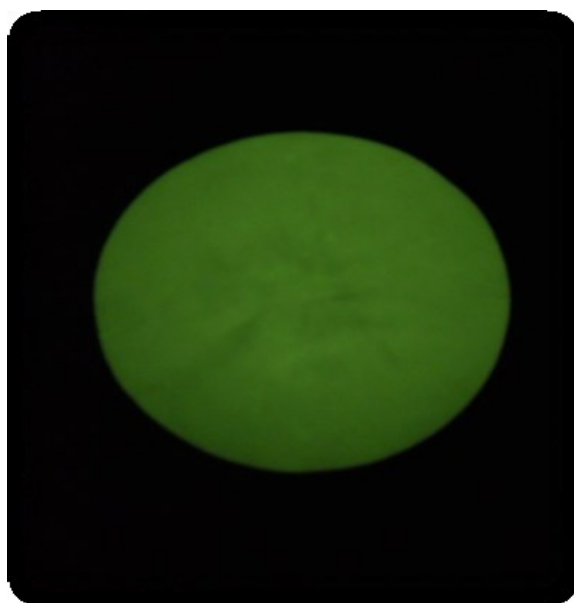


Figura 80 – Campione di Nanocomposito Au, ottenuto a partire dal 2-mercapto-1-imadazolo-di Oro, con emissione luminescente nel visibile a 520 nm ottenuta illuminando ad una lunghezza d'onda di eccitazione di 383 nm.



Figura 81 – Campione di Nanocomposito di lega Au-Ag in Polimero, con emissione luminescente nel visibile a 710 nm ottenuta illuminando ad una lunghezza d'onda di eccitazione di 254 nm.

CAPITOLO 5 : Conclusioni.

In conclusione di questo lavoro di tesi di dottorato, si è potuti giungere ad una visione d'assieme dei risultati ottenuti e degli sviluppi futuri in ambito scientifico ed applicativo. Sostanzialmente sono state studiate delle classi di precursori metallo-organici che con tecniche di decomposizione termica in situ, hanno generato nanoparticelle metalliche in polimero e nanostrutture. Tali classi sono state quelle dei sali clorurati di Oro, degli Acetilacetoni di Argento e dei Mercaptidi. Ognuna ha mostrato la possibilità di realizzare dei nanocompositi in matrice polimerica, su cui sono state effettuate delle indagini caratteristiche, al fine di studiarne le peculiarità funzionali ed applicative. La prima classe è stata quella che ha permesso di ottenere nanocompositi di Au in polimero, con la maggiore semplicità di sintesi, ma con un minore controllo sulle caratteristiche morfologico-strutturali e di proprietà degli stessi. Gli acetilacetoni di Argento, ci hanno permesso di coniugare una semplicità di sintesi, con un maggiore e miglior controllo delle caratteristiche morfologico-strutturali e delle proprietà dei nanocompositi realizzati di Ag in polimero (in particolare, proprietà ottiche e antisettiche), con il limite dell'utilizzo del solo precursore dell'Argento (per compatibilità termica e di processo con la matrice polimerica) come precursore gestibile al fine di ottenere dei nanocompositi metallo-polimero. Molto più versatile, sebbene più complesso, è stato l'utilizzo della classe dei Mercaptidi come precursori dei nanocompositi metallici in polimero (del metallo o del solfuro metallico) e delle nanostrutture, permettendo di ottenere un controllo rigoroso delle caratteristiche morfologico-strutturali nei nanocompositi in polimero e quindi una possibilità di modularne le proprietà funzionali ottenute (caratteristiche di elevata termoelettricità nel caso del Bi, emissione di fotoluminescenza nel visibile nei casi dell' Sb_2S_3 e del Cu_2S con eccitazione nell'UV, elevata emissione di fotoluminescenza nel visibile nei casi

dell' AuMMI , Au/Ag, Au con eccitazione nell'UV). Le applicazioni funzionali di nanocompositi metallo-polimero a partire dalla classe dei Mercaptidi, sicuramente potranno continuare ad essere indagate, variate e rese innovative al variare del gruppo funzionale R di ogni tiolo, utilizzato nella sintesi del relativo Mercaptide. A tal fine è da considerare un risultato, sicuramente innovativo ed importante, l'ultimo esposto nella capitolo dei risultati sperimentali, ovvero quello della fotoluminescenza dei nanocompositi di Au e di Au/Ag in polimero, ottenuti dai precursori mercaptidici illustrati, ad elevato Quantum Yield. Una classe di dispositivi di anticontraffazione, che ad ogni composizione in peso di tali nanocompositi in polimero (per una determinata temperatura e tempo di processo di decomposizione termica di generazione in situ), associ un'unica dimensione di tali quantum dots ed una specifica lunghezza d'onda di emissione nel visibile (eccitando ad una fissata lunghezze d'onda nell'UV), è indubbiamente ipotizzabile come proposta realizzativa e trasferibile anche per uno scale-up preindustriale.

Bibliografia.

1. D. Hughes, British Standards Institute, www.bsi-global.com, 2005.
2. J. Grunes, J. Zhu and G. A. Somorjai, *Chemical Communications*, 2003, 2510-2510.
3. G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Applications*, Wiley, 2004.
4. L. Nicolais and G. Carotenuto, *metal-polymer nanocomposites*, Wiley, Hoboken, 2005.
5. A. Heilmann, *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer, Berlin Heidelberg New York, 2003.
6. P. N. Prasad, *Nanophotonics*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2004.
7. A. N. Shipway, E. Katz and I. Willner, *Chemphyschem*, 2000, 1, 18-52.
8. E. Roduner, *Chemical Society Reviews*, 2006, 35, 583-592.
9. S. Panigrahi, S. Basu, S. Praharaj, S. Pande, S. Jana, A. Pal, S. K. Ghosh and T. Pal, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111, 4596-4605.
10. D. Astruc, F. Lu and J. R. Aranzaes, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 44, 7852-7872.
11. R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 12663-12676.
12. F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kotz and A. Wokaun, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2005, 44, 2190-2209.
13. M. C. Daniel and D. Astruc, *Chemical Reviews*, 2004, 104, 293-346.

14. M. Moreno-Manas and R. Pleixats, *Accounts of Chemical Research*, 2003, 36, 638-643.
15. A. Haruta, *Chemical Record*, 2003, 3, 75-87.
16. M. Haruta, *Cattech*, 2002, 6, 102-115.
17. M. Kralik and A. Biffis, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, 2001, 177, 113-138.
18. R. M. Crooks, M. Q. Zhao, L. Sun, V. Chechik and L. K. Yeung, *Accounts of Chemical Research*, 2001, 34, 181-190.
19. C. J. Murphy, T. K. San, A. M. Gole, C. J. Orendorff, J. X. Gao, L. Gou, S.E. Hunyadi and T. Li, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 13857-13870.
20. W. Chen, J. Z. Zhang and A. G. Joly, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, 4, 919-947.
21. C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallee, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 2264-2280.
22. Y. P. Sun and J. E. Riggs, *International Reviews in Physical Chemistry*, 1999, 18, 43-90.
23. F. E. Kruis, H. Fissan and A. Peled, *Journal of Aerosol Science*, 1998, 29, 511-535.
24. S. Bruzzzone, M. Malvaldi, G. P. Arrighini and C. Guidotti, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 3807-3812.
25. S. Bruzzzone, G. P. Arrighini and C. Guidotti, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2003, 23, 965-970.

26. G. Carotenuto, G. La Peruta and L. Nicolais, *Sensors and Actuators BChemical*, 2006, 114, 1092-1095.
27. L. Francois, M. Mostafavi, J. Belloni, J. F. Delouis, J. Delaire and P. Feneyrou, *Journal Of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 6133-6137.
28. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, *Journal Of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 668-677.
29. A. Ito, M. Shinkai, H. Honda and T. Kobayashi, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2005, 100, 1-11.
30. J. L. Elechiguerra, J. L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara and M. J. Yacaman, *Journal of Nanobiotechnology*, 2005, 3:6, This article is available from: <http://www.jnanobiotechnology.com/content/3/1/6>.
31. F. Furno, K. S. Morley, B. Wong, B. L. Sharp, P. L. Arnold, S. M. Howdle, R. Bayston, P. D. Brown, P. D. Winship and H. J. Reid, *Journal Of Antimicrobial Chemotherapy*, 2004, 54, 1019-1024.
32. P. Jain and T. Pradeep, *Biotechnology and Bioengineering*, 2005, 90, 59-63.
33. J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramirez and M. J. Yacaman, *Nanotechnology*, 2005, 16, 2346-2353.
34. C. N. R. Rao, P. J. Thomas and G. U. Kulkarni, *Nanocrystals: synthesis, properties and applications*, Springer, Berlin-Heidelberg-New York, 2007.
35. V. Degouveia, B. Bellamy, Y. H. Romdhane, A. Masson and M. Che, *Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters*, 1989, 12, 587-590.

36. A. Sandell, J. Libuda, P. Bruhwiler, S. Andersson, A. Maxwell, M. Baumer, N. Martensson and H. J. Freund, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1995, 76, 301-306.
37. C. R. Henry, *Surface Science Reports*, 1998, **31**, 231-325.
38. M. Haruta and M. Date, *Applied Catalysis a-General*, 2001, **222**, 427-437.
39. F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, P. Lu, T. Akita, S. Ichikawa and M. Haruta, *Journal of Catalysis*, 2001, 202, 256-267.
40. M. Mavrikakis, P. Stoltze and J. K. Norskov, *Catalysis Letters*, 2000, 64, 101-106.
41. C. A. Stowell and B. A. Korgel, *Nano Letters*, 2005, 5, 1203-1207.
42. R. Narayanan and M. A. El-Sayed, *Nano Letters*, 2004, 4, 1343-1348.
43. V. Subramanian, E. E. Wolf and P. V. Kamat, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 4943-4950.
44. B. R. Cuenya, S. H. Baeck, T. F. Jaramillo and E. W. McFarland, *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125, 12928-12934.
45. T. G. Schaaff and D. A. Blom, *Nano Letters*, 2002, 2, 507-511.
46. T. K. Sau, A. Pal and T. Pal, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 9266-9272.
47. M. Frank and M. Baumer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2000, 2, 3723-3737.
48. C. Rice, Y. Tong, E. Oldfield, A. Wieckowski, F. Hahn, F. Gloaguen, J. M. Leger and C. Lamy, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 5803-5807.

49. U. Heiz, F. Vanolli, A. Sanchez and W. D. Schneider, *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120, 9668-9671.
50. G. A. Somorjai, *Applied Surface Science*, 1997, 121, 1-19.
51. Y. G. Sun and Y. N. Xia, *Science*, 2002, 298, 2176-2179.
52. J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green and M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102, 3316-3320.
53. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein and M. A. ElSayed, *Science*, 1996, 272, 1924-1926.
54. V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fornaro, L. Sabbatini, N. Cioffi and N. Ditaranto, *Organometallics*, 2004, 23, 5154-5158.
55. P. D. Cozzoli, R. Comparelli, E. Fanizza, M. L. Curri, A. Agostiano and D. Laub, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126, 3868-3879.
56. J. Prabhuram, X. Wang, C. L. Hui and I. M. Hsing, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 11057-11064.
57. G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira and J. Dupont, *Chemistry-a European Journal*, 2003, 9, 3263-3269.
58. D. Ishii, K. Kinbara, Y. Ishida, N. Ishii, M. Okochi, M. Yohda and T. Aida, *Nature*, 2003, 423, 628-632.
59. S. Ozkar and R. G. Finke, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 5796-5810.

60. P. Braunstein, H. P. Kormann, W. Meyer-Zaika, R. Pugin and G. Schmid, *Chemistry-a European Journal*, 2000, 6, 4637-4646.
61. R. Strobel, J. D. Grunwaldt, A. Camenzind, S. E. Pratsinis and A. Baiker, *Catalysis Letters*, 2005, 104, 9-16.
62. L. M. Bronstein, D. M. Chernyshov, R. Karlinsey, J. W. Zwanziger, V. G. Matveeva, E. M. Sulman, G. N. Demidenko, H. P. Hentze and M. Antonietti, *Chemistry of Materials*, 2003, 15, 2623-2631.
63. K. Okitsu, A. Yue, S. Tanabe and H. Matsumoto, *Chemistry of Materials*, 2000, 12, 3006-3011.
64. G. Rupprechter, K. Hayek and H. Hofmeister, *Journal of Catalysis*, 1998, 173, 409-422.
65. K. Mori, Y. Kondo, S. Morimoto and H. Yamashita, *Chemistry Letters*, 2007, 36, 1068-1069.
66. A. Fukuoka, J. I. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto and M. Ichikawa, *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129, 10120-10125.
67. J. Zeng, J. Y. Lee, J. Chen, P. K. Shen and S. Song, *Fuel Cells*, 2007, 7, 285-290.
68. R. M. Rioux, H. Song, J. D. Hoefelmeyer, P. Yang and G. A. Somorjai, *Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109, 2192-2202.
69. H. Wakayama, N. Setoyama and Y. Fukushima, *Advanced Materials*, 2003, 15, 742-745.
70. K. H. Park, S. U. Son and Y. K. Chung, *Organic Letters*, 2002, 4, 4361-4363.

71. P. Mukherjee, C. R. Patra, A. Ghosh, R. Kumar and M. Sastry, *Chemistry of Materials*, 2002, 14, 1678-1684.
72. L. S. Zhong, J. S. Hu, Z. M. Cui, L. J. Wan and W. G. Song, *Chemistry of Materials*, 2007, 19, 4557-4562.
73. W. F. Yan, B. Chen, S. Mahurin, S. Dai and S. H. Overbury, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2004, 228, U537-U537.
74. J. A. Rodriguez, G. Liu, Z. P. Chang, T. Jirsak, J. Dvorak, J. Hrbek and A. Maiti, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2003, 225, U958-U958.
75. F. Ciardelli, P. Pertici, G. Vitulli, S. Giaiacopi, G. Ruggeri and A. Pucci, *Macromolecular Symposia*, 2006, 231, 125-133.
76. C. J. Huang, F. S. Shieu, W. P. Hsieh and T. C. Chang, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100, 1457-1464.
77. V. M. Rudoy, N. L. Sukhov, O. V. Dement'eva, E. V. Abkhalimov, O. F. Vereshchagina, M. E. Kartseva and B. G. Ershov, *Colloid Journal*, 2005, **67**, 357-362.
78. V. M. Rudoy, B. G. Ershov, N. L. Sukhov, O. V. Dement'eva, A. V. Zaitseva, A. F. Seliverstov, M. E. Kartseva and V. A. Ogarev, *Colloid Journal*, 2002, 64, 755-758.
79. M. Notomi, *Physical Review B*, 2000, 62, 10696-10705.
80. J. Wijnhoven and W. L. Vos, *Science*, 1998, 281, 802-804.
81. J. D. Joannopoulos, P. R. Villeneuve and S. H. Fan, *Nature*, 1997, 386, 143-149.
82. L. Zimmermann, M. Weibel, W. Caseri and U. W. Suter, *Journal Of Materials Research*, 1993, 8, 1742-1748.

83. P. N. Prasad, *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2004, 8, 11-19.
84. D. J. Norris and M. G. Bawendi, *Physical Review B*, 1996, 53, 16338-16346.
85. B. O. Dabbousi, J. RodriguezViejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen and M. G. Bawendi, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, 9463-9475.
86. O. I. Micic, H. M. Cheong, H. Fu, A. Zunger, J. R. Sprague, A. Mascarenhas and A. J. Nozik, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101, 4904-4912.
87. G. Zlateva, Z. Zhelev, R. Bakalova and I. Kanno, *Inorganic Chemistry*, 2007, 46, 6212-6214.
88. J. H. Hodak, A. Henglein and G. V. Hartland, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 9954-9965.
89. J. H. Hodak, A. Henglein and G. V. Hartland, *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72, 189-197.
90. P. Mulvaney, *Langmuir*, 1996, 12, 788-800.
91. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, Wiley, New York, 1983.
92. N. K. Grady, N. J. Halas and P. Nordlander, *Chemical Physics Letters*, 2004, 399, 167-171.
93. S. Link and M. A. El-Sayed, *Journal Of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 8410-8426.
94. D. D. Evanoff and G. Chumanov, *Chemphyschem*, 2005, 6, 1221-1231.

95. S. Link and M. A. El-Sayed, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 4212-4217.
96. S. Shi, W. Ji, S. H. Tang, J. P. Lang and X. Q. Xin, *Journal Of The American Chemical Society*, 1994, 116, 3615-3616.
97. D. B. Yu, X. Q. Sun, J. T. Bian, Z. C. Tong and Y. T. Qian, *Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, 2004, 23, 50-55.
98. S. W. Koch, N. Peyghambarian and H. M. Gibbs, *Journal Of Applied Physics*, 1988, 63, R1-R11.
99. L. W. Tutt and T. F. Boggess, *Progress In Quantum Electronics*, 1993, 17, 299-338.
100. Y. P. Sun, J. E. Riggs, H. W. Rollins and R. Guduru, *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103, 77-82.
101. M. L. Brongersma, J. W. Hartman and H. A. Atwater, *Physical Review B*, 2000, 62, R16356-R16359.
102. G. Carotenuto and L. Nicolais, *Composites part B-Engineering*, 2004, 35, 385-391.
103. A. G. de Leon, Y. Dirix, Y. Staedler, K. Feldman, G. Hahner, W. R. Caseri and P. Smith, *Applied Optics*, 2000, 39, 4847-4851.
104. Y. Dirix, C. Darribere, W. Heffels, C. Bastiaansen, W. Caseri and P. Smith, *Applied Optics*, 1999, 38, 6581-6586.
105. Z. X. Liu, H. H. Wang, H. Li and X. M. Wang, *Applied Physics Letters*, 1998, 72, 1823-1825.

106. R. B. Martin, M. J. Meziani, P. Pathak, J. E. Riggs, D. E. Cook, S. Perera and Y. P. Sun, *Optical Materials*, 2007, 29, 788-793.
107. S. Porel, N. Venkatram, D. N. Rao and T. P. Radhakrishnan, *Journal of Applied Physics*, 2007, 102.
108. M. Rai, A. Yadav, A. Gade, *Biotechnology Advances*, 2008, 27, 76-83.
109. H. Vallhov, J. Qin, S. M. Johansson, N. Ahlborg, M. A. Muhammed, A. Scheynius and S. Gabrielsson, *Nano Letters*, 2006, 6, 1682-1686.
110. A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch and R. Felix, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, 225, 118-126.
111. A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling and R. Felix, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 1999, 201, 413-419.
112. A. J. Haes and R. P. Van Duyne, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 10596-10604.
113. M. D. Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz and R. P. Van Duyne, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105, 2343-2350.
114. A. J. Haes, L. Chang, W. L. Klein and R. P. Van Duyne, *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127, 2264-2271.
115. J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J. H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C. Y. Hwang, Y. K. Kim, Y. S. Lee, D. H. Jeong and M. H. Cho, *Nanomedicine-Nanotechnology Biology and Medicine*, 2007, 3, 95-101.

116. I. Sondi and B. Salopek-Sondi, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 2004, 275, 177-182.
117. B. Wong, in *Chemistry Thesis: The Preparation of Nanocomposite Materials using Supercritical Carbon Dioxide*, University of Nottingham, Nottingham, 2005.
118. J. P. Abid, A. W. Wark, P. F. Brevet and H. H. Girault, *Chemical Communications*, 2002, 792-793.
119. H. H. Huang, X. P. Ni, G. L. Loy, C. H. Chew, K. L. Tan, F. C. Loh, J. F. Deng and G. Q. Xu, *Langmuir*, 1996, 12, 909-912.
120. S. A. Dong and S. P. Zhou, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2007, 140, 153-159.
121. H. Hirai, Y. Nakao and N. Toshima, *Journal of Macromolecular Science-Chemistry*, 1979, A13, 727-750.
122. H. Bonnemann and R. M. Richards, *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 2001, 2455-2480.
123. J. A. Creighton, C. G. Blatchford and M. G. Albrecht, *Journal Of The Chemical Society-Faraday Transactions II*, 1979, 75, 790-798.
124. P. C. Lee and D. Meisel, *Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86, 3391-3395.
125. D. D. Evanoff and G. Chumanov, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 13948-13956.
126. J. L. H. Chau, M. K. Hsu, C. C. Hsieh and C. C. Kao, *Materials Letters*, 2005, 59, 905-908.

127. B. S. Yin, H. Y. Ma, S. Y. Wang and S. H. Chen, *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 8898-8904.
128. K. Philippot and B. Chaudret, *Comptes Rendus Chimie*, 2003, 6, 1019-1034.
129. B. Chaudret, *Comptes Rendus Physique*, 2005, 6, 117-131.
130. M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma and M. Haruta, *Catalysis Letters*, 1998, 51, 53-58.
131. K. Wegner, B. Walker, S. Tsantilis and S. E. Pratsinis, *Chemical Engineering Science*, 2002, 57, 1753-1762.
132. V. Haas, R. Birringer, H. Gleiter and S. E. Pratsinis, *Journal of Aerosol Science*, 1997, 28, 1443-1453.
133. M. V. Volpe, A. Longo, L. Pasquini, V. Casuscelli and G. Carotenuto, *Journal Of Materials Science Letters*, 2003, 22, 1697-1699.
134. M. P. Stevens, *Polymer Chemistry: An Introduction*, O.U.P., New York, 1990.
135. R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction To Polymers*, Chapman and Hall, London, 1991.
136. G. S. Misra, *Introductory Polymer Chemistry*, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1993.
137. D. V. Goia, *Journal Of Materials Chemistry*, 2004, 14, 451-458.
138. E. Hutter and J. H. Fendler, *Advanced Materials*, 2004, 16, 1685-1706.
139. G. Schmid, *clusters and colloids: from theory to applications*, VCH, Weinham, 1994.

140. N. V. Serebryakova, O. Y. Uryupina and V. I. Roldughin, *Colloid Journal*, 2005, 67, 79-84.
141. T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein and M. A. ElSayed, *Chemistry Of Materials*, 1996, 8, 1161-1163.
142. M. Ji, X. Y. Chen, C. M. Wai and J. L. Fulton, *Journal Of The American Chemical Society*, 1999, 121, 2631-2632.
143. C. Petit, P. Lixon and M. P. Pileni, *Journal Of Physical Chemistry*, 1993, 97, 12974-12983.
144. M. P. Pileni, *Journal Of Physical Chemistry*, 1993, 97, 6961-6973.
145. G. Carotenuto and L. Nicolais, *Journal Of Materials Chemistry*, 2003, 13, 1038-1041.
146. A. B. R. Mayer, *Materials Science & Engineering C-Biomimetic And Supramolecular Systems*, 1998, 6, 155-166.
147. G. Carotenuto, B. Martorana, P. B. Perlo and L. Nicolais, *Journal Of Materials Chemistry*, 2003, 13, 2927-2930.
148. S. Matsuda and S. Ando, *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 2005, 44, 187-192.
149. S. Porel, S. Singh, S. S. Harsha, D. N. Rao and T. P. Radhakrishnan, *Chemistry Of Materials*, 2005, 17, 9-12.
150. S. Matsuda, S. Ando and T. Sawada, *Electronics Letters*, 2001, 37, 706-707.

151. S. Koizumi, S. Matsuda and S. Ando, *Journal Of Photopolymer Science And Technology*, 2002, 15, 231-236.
152. A. L. Stepanov, S. N. Abdullin, V. Y. Petukhov, Y. N. Osin, R. I. Khaibullin and I. B. Khaibullin, *Philosophical Magazine B*, 2000, 80, 23-28.
153. A. L. Stepanov, S. N. Abdullin and I. B. Khaibullin, *Journal Of Non- Crystalline Solids*, 1998, 223, 250-253.
154. P. Conte, G. Carotenuto, A. Piccolo, P. Perlo, L. Nicolais, *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17, 201-205.
155. G. Carotenuto, G. LaPeruta, L. Nicolais, *Sensors and Actuators B*, 2006, 114, 1092-1095.
156. A. Longo, G.P. Pepe, G. Carotenuto, A. Ruotolo, S. DeNicola, V. Belotelov, A.K. Svesdin, *Nanotechnology*, 2007, 18, 365701-365706.
157. A.S. Sussha, M. Ringler, A. Ohlinger, M. Paderi, N. LiPira, G. Carotenuto, A.L. Rogach, J. Feldmann, *Chemistry of Materials*, 2008, 20(19), 6169-6175.
158. A.L. Willis, Z. Chen, J. He, Y. Zhu, N.J. Turro, S. O'Brien, *Journal of Nanomaterials*, 2007, Article ID 14858.
159. B. Jankovic, S. Mentus, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2008, 94(2), 395-403.
160. B. Jankovic, S. Mentus, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40A, 609-624.
161. M. J. Baena, P. Espinet, M.C. Lequerica, A. M. Levelut, *Journal of American Chemical Society*, 1992, 114, 4182-4185.

162. K. Binnemans, R. Van Deun, B. Thijs, I. Vanwelkenhuysen, I. Geuens, *Chemistry of Materials*, 2004, 16(10), 2021-2027.
163. F. Bensebaa, T.H. Ellis, E. Kruss, R. Voicu, Y. Zhou, *Langumir*, 1998, 14, 6579-6587.
164. W. Turbeville, N. Yap, *Catalysis Today*, 2006, 116, 519-525.
165. P. Espinet, M. C. Lequerica, J. M. Martini-Alvarez, *Chemistry- A European Journal*, 1999, 5, 1982-1983.
166. S. W. Rees, G. Krauter, *Journal of Materials Research*, 1996, 11, 3005-3016.
167. W. Clegg, M. R.J. Elsegood, L. J. Farrugia, F. J. Lawlor, N.C. Norman, A.J. Scott, *Journal of the Chemical Society- Dalton Transactions*, 1995, 2129-2135.
168. P. T. Bishop, *Gold Bulletin*, 2002.
169. K.H. Ballard, *US patent US 2*, 1949, 490, 399.
170. H.M. Fitch, *US patent US 2*, 1961, 994, 614.
171. H.M. Fitch, *US patent US 3*, 1964, 163, 665.
172. H.M. Fitch, *US patent US 2*, 1961, 984, 575.
173. H.M. Fitch, *US patent US 3*, 1966, 245, 809.
174. W. Wojnowski, B. Becker, J. Sassmannhausen, E.M. Peters, K. Peters, H.G. Von Schnering, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1994, 620, 1417-1421.
175. P.J. Bonasia, D.E. Gindleberger, J. Arnold, *Inorganic Chemistry*, 1993, 32, 5126.
176. I. Schroter, J. Strahle, *Chemische Berichte*, 1991, 124, 2161-2164.

177. A.K.H. Al-Sa'ady, K. Moss, C.A. McAuliffe and R.V. Parish, *Journal of the Chemical Society- Dalton Transactions*, 1984, 1609.
178. M.R. Wiseman, P.A. Marsh, P.T. Bishop, B.J. Brisdon, M.F. Mahon, *Journal of American Chemical Society*, 2000, 122, 12598-12599.
179. H.M. Fitch, R.C. Langlely, *US Patent US 3*, 1967, 313, 632.
180. V.B. Baltrushaitis, K. Sadauskas, *US Patent US 4*, 1980, 221, 826.
181. M. Lotze, H. Mehner, *US Patent US 5*, 1991, 328, 769.
182. P.T. Bishop, *European Patent 0 514 073*, 1994.
183. A. Shultz, M. Hofler, *German Patent DE 4405932*, 1995.
184. A. Shultz, M. Hofler, *US Patent US 5*, 1998, 705, 664.
185. A. Schulz, M. Hofler, *US Patent US 5*, 1997, 639,901.
186. A. Liang, *US Patent US 4*, 1980, 201, 719.
187. A. Shultz, N. Giesecke, *European Patent 0 857 707*, 1998.
188. H. Adams, N.A. Bailey, S.R. Gay, L.J. Gill, T. Hamilton, M.J. Morris, *Journal of the Chemical Society- Dalton Transactions*, 1996, 2403-2407.
189. M. Nakamoto, M. Yamamoto, M. Fuksumi, *Chemical Communications*, 2002, 1622-1623.
190. M. Yamamoto, M. Nakamoto, *Chemistry Letters*, 2003, 32, 452.
191. M. Yamamoto, M. Nakamoto, *Journal of Material Chemistry*, 2003, 13, 2064-2065.

192. J.-U. Kim, S.-H. Cha, Shin, K. Jho, J.Y. Lee, *Journal of American Chemical Society*, 2005, 127, 9962-9963.
193. W. Turbeville, N. Yap, *Catalysis Today*, 2006, 116, 519-525.
194. H. M. Fitch, R.C. Langley, *US Patent US 3*, 1967, 313, 632.
195. V.K. La Mer, *Industrial & Engineerig Chemistry Research*, 1952, 6, 1270.
196. F. Fievet, J.P. Lagier, M. Figlarz, *Materials Research Society Bulletin*, 1989, 14, 29-34.
197. G. Mie, *Annalen der Physik (Leipzig)*, 1908, 25, 377.
198. A.L. Gonzalez, C. Noguez, *Physica Status Solidi (C)*, 2007, 11, 4, 4118-4126.
199. C. Noguez, *Optical Materials*, 2005, 27, 7, 1204-1211.
200. R. Fuchs, *Physical Review B*, 1975, 11, 1732.
201. D. Schonauer, M. Quinten, U. Kreibig, *Zeitschrift fur Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, 1989, 12, 527.
202. V. Chaudhary, A.K. Thakur, A.K. Bhowmick, *Journal of Materials Science*, 2011, 46 (18), 6096-6105.
203. B. Mondal, S.K. Saha, *Journal of Materials Science*, 2011, 46, 5153-5159.
204. P.B. Johnson, R.W. Christy, *Physical Review B*, 1972, 6, 4370 – 4379.
205. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics, International ed. Holt-Saunders, Philadelphia*, 1976.

206. M. Pollini, F. Paladini, A. Licciulli, A. Maffezzoli, L. Nicolais, A. Sannino, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(3), 2239–2244.
207. I. R. Kamrupi, P. Phukon, B. K. Konwer, S. K. Dolui, *Journal of Supercritical Fluids*, 2011, 55 (3), 1089–1094.
208. T.H. Larsen, M. Sigman, A. Ghezelbash, R.C. Doty, A. Korgel, *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 5638–5639.
209. Y.M. Wang, J.S. Kim, G.H. Kim, K.S. Kim, *Applied Physics Letters*, 2006, 88, 143106.
210. Y.M. Lin, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B*, 2000, 62, 4610–4623.
211. J.P. Heremans, *Acta Physica Polonica A*, 2005, 108, 609–634.
212. Y.M. Wang, J.S. Kim, G.H. Kim, K.S. Kim, , 2006, 88, 143106.
213. G. Yonghui, X. Jingying, *Chemistry* , 2005, 7, 072019 (Internet).
214. K. Seeger, *Semiconductor Physics*, 1985.
215. S.R. Hostler, Y.Q. Qu, M.T. Demko, A.R. Abramson, X. Qiu, C. Burda, *Superlattices Microstruct*, 2007, 43(3), 195–207.
216. X. Sun, Z. Zhang, M.S. Dresselhaus, *Applied Physics Letters*, 1999, 74, 4005–4007.
217. A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, L. Konopko, *Physical Review B*, 2008 , 77, 035422-035431.
218. I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nature*, 2005, 4, 435–446.

219. H. Huang, A. Dorn, V. Bulovic, M. G. Bawendi, *Applied Physics Letters*, 2007, 90, 23110–23111.
220. C. N. R. Rao, A. Govindaraj, S. R. C. Vivekchand, *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A*, 2006, 102, 20–45.
221. Y. Li, A. Rizzo, R. Cingolati, G. Gigli, *Advanced Materials*, 2006, 18, 2545–2548.
222. M. Y. Versavel, J. A. Haber, *Thin Solid Films*, 2007, 515, 5767–5770.
223. M. Y. Versavel, J. A. Haber, *Thin Solid Films*, 2007, 515, 7171–7176.
224. I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi, *Nature*, 2005, 4, 435–446.
225. N. Pigau, *Romanian Journal of Physics*, 2008, 53, 209–215.
226. A. G. Vedeshwar, *Journal de Physique III*, 1995, 5, 1161–1172.
227. S. P. Gubin, N. A. Kataeva, G. B. Khomutov, *Russian Chemical Bulletin*, 2005, 54, 827–852.
228. A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, 271, 933–937.
229. G. Carotenuto, A. Longo, P. Repetto, P. Perlo, L. Ambrosio, *Sensors and Actuators B*, 2007, 125, 202–206.
230. J. Joo, H. B. Na, T. Yu, J. H. Yu, Y. W. Kim, F. Wu, J. Z. Zhang, T. Hyeon, *Journal of American Chemical Society*, 2003, 125, 11100–11105.
231. S. P. Gubin, N. A. Kataeva and G. B. Khomutov, *Russian Chemical Bulletin*, 2005, 54, 827–852.
232. A. P. Alivisatos, *Science*, 1996, 271, 933.

233. A. Longo, G.P. Pepe, G. Carotenuto, A. Ruotolo, S. De Nicola, V.I. Belotelov, A. K. Zvezdin, *Nanotechnology*, 2007, 18, 365701-365706.
234. T.P. Bigioni, R.L. Whetten, O. Dag, *Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104, 6983-6986.
235. R. C. Mehrotra, V. D. Gupta, S. Chatterjee, *Australian Journal of Chemistry*, 1968, 21, 2929-2932.
236. M. A. Hines, P. Guyot-Sionnest, *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100, 468-471.
237. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115, 8706-8715.

Ringraziamenti.

L'acquisizione di un titolo è il punto finale di un discorso, ma è anche l'inizio di una fase nuova di stimolo e di acquisizione di equilibrio per nuovi obiettivi di conoscenza.

In tal senso intendo ringraziare tutte le persone che mi hanno accompagnato in questo percorso.

Ringrazio il mio Tutor e Responsabile Scientifico, Dott. Gianfranco Carotenuto, per la costanza, la tenacia, la passione e il rigore per la conoscenza con cui mi ha seguito in tutti questi anni di lavoro insieme.

Ringrazio il Dott. Sergio De Nicola, per i consigli datimi durante le proficue collaborazioni scientifiche intercorse.

Ringrazio tutti le persone che ho conosciuto, dall'inizio e fin'ora, nel laboratorio dell'IMCB-CNR di Materiali Nanostrutturati, perché ognuno di loro mi ha sempre fatto sentire parte di un gruppo e mi ha arricchito professionalmente ed umanamente.

Sperando di non dimenticare nessuno, Grazie ad : Angela, Milena, Giorgio, Antonio, Lorelai, Francesco, Marina, Valentina, Enzo, Loredana.

Grazie alla mia Mamma, al mio Papà e a mio Fratello, per tutto l'affetto che mi hanno dato e perché hanno sempre creduto in me.

Grazie a Paolo, per il suo affetto e per come mi ha aiutato crescere.

Ad Maiora!